



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA-SETTORE MATERIALI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

OTTIMIZZAZIONE DI RIVESTIMENTI SILICATICI SU SCHIUME DI Si-  
SiC DA POLIMERI PRECERAMICI E FILLER NANOMETRICI

*Relatore: Ing. ENRICO BERNARDO*

*Correlatore: Prof.re PAOLO COLOMBO*

*Laureando: GABRIELE DAL MASO*

*Matr. n. 620787-IR*

Anno Accademico 2011-2012





# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>Capitolo 1: Polimeri preceramici</b>	
1.1 I polimeri preceramici	7
1.1.1 Sintesi di polimeri preceramici	8
1.1.2 Poli(organosilossani)	10
1.1.3 Formatura e reticolazione	11
1.1.4 Aggiunta di filler	13
1.1.5 Conversione del ceramico in polimero	14
1.1.6 Parametri di processo influenzanti la fabbricazione dei PDCs	15
1.2 Silicati da polimeri preceramici e fillers	15
1.2.1 Mullite	16
1.2.2 Wollastonite e bioceramici	16
1.2.3 Cordierite	17
<b>Capitolo 2: Materiali</b>	
2.1 Il carburo di silicio	19
2.1.1 Ossidazione del SiC in presenza di O <sub>2</sub>	19
2.1.2 Ossidazione del SiC in presenza di H <sub>2</sub> O	22
2.1.3 Stabilità del layer passivante di SiO <sub>2</sub>	23
2.2 Schiume di SiC	25
2.2.1 Generalità	25
2.2.2 La tecnica di replicazione	26
2.2.2.1 Il processo di infiltrazione	29
2.2.3 Tipologie di carburo di silicio	30
2.3 Rivestimenti protettivi nei confronti dell'ossidazione	31
2.3.1 Silicati di ittrio	32
2.3.2 Silicato di zirconio	34
<b>Capitolo 3: Procedure sperimentali</b>	
3.1 Descrizione della ricette	37
3.1.1 Disilicato di ittrio	37
3.1.1.1 Dispersioni base	37
3.1.1.2 Dispersioni con aggiunta di caolino	39
3.1.1.3 Dispersioni con aggiunta di mullite	43
3.1.2 Silicato di zirconio	46
3.2 Trattamenti termici	50
3.2.1 Polveri	50
3.2.2 Coating	51
3.3 Test di ossidazione	52
3.4 Tecniche di analisi	54
3.4.1 Diffrazione di raggi x	54
3.4.2 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	58
3.4.2.1 Principio di funzionamento	58
3.4.2.1 Modalità di operazione	59

## **Capitolo 4: Risultati e discussione**

4.1	Stabilità delle sospensioni	62
4.1.1	Disilicato di ittrio	62
4.1.2	Silicato di zirconio	70
4.2	Coating	71
4.2.1	Disilicato di ittrio	71
4.2.2	Silicato di zirconio	100
4.3	Test di ossidazione	112

<b>Conclusioni</b>	<b>125</b>
--------------------	------------

<b>Bibliografia</b>	<b>127</b>
---------------------	------------

<b>Ringraziamenti</b>	<b>133</b>
-----------------------	------------

# Introduzione

Nel presente lavoro si è effettuato uno studio sulle proprietà di protezione ambientale di coating di disilicato di yttrio (Keiivite,  $\gamma$ ) e di silicato di zirconio depositati su schiume di Si-SiC e realizzati a partire da polimeri preceramici e fillers.

Sono state ricercate le migliori condizioni di realizzazione delle fasi di interesse intervenendo sulla stabilità delle sospensioni di polimero preceramico e filler.

Sono stati realizzati ricoprimenti su schiume di Si-SiC cercando la realizzazione di un coating privo di evidenti fessurazioni intervenendo sulla composizione delle dispersioni, sulla tecnica di deposizione, sul trattamento termico e sullo spessore del rivestimento.

È stata testato il carattere protettivo dei ricoprimenti attuando un test di ossidazione per verificarne l'efficacia: la prova condotta a 1300 °C in atmosfera ossidante ha dimostrato che il disilicato di ittrio e lo zircone sono validi ricoprimenti contro l'ossidazione.



# *Capitolo 1*

## **Polimeri preceramici**

### **1.1 I polimeri preceramici**

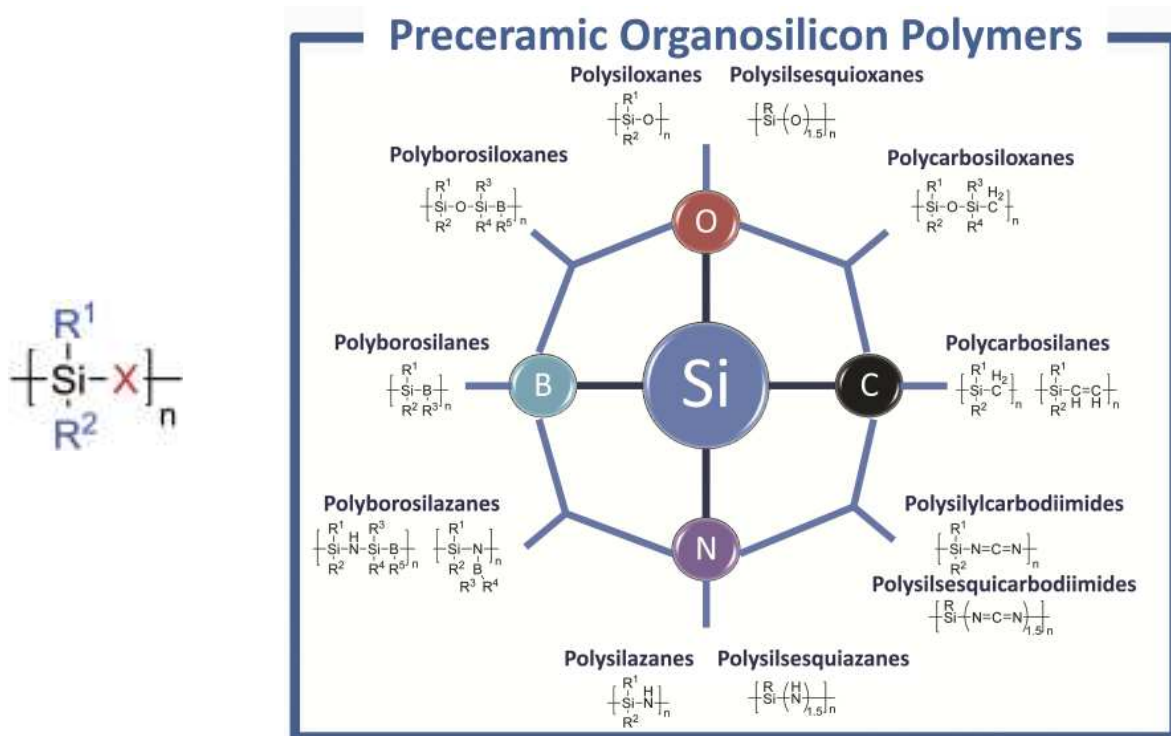
I polimeri preceramici sono stati proposti più di trent'anni fa come precursori per la realizzazione di ceramici avanzati basati sul silicio: il materiale sintetizzato venne chiamato ceramico da polimero preceramico (polymer-derived ceramics ovvero PDCs). Il processo di trasformazione del polimero in ceramico consentì diverse svolte tecnologiche riguardanti il campo delle fibre ceramiche, dei coating, dei ceramici per utilizzi ad altissima temperatura (ultrahigh temperature ceramics), della cristallizzazione, della separazione di fase e del creep. Ad oggi sono stati raggiunti avanzamenti notevoli come la scoperta di una varietà di proprietà funzionali associate ai PDC. Inoltre lo studio della loro struttura a livello nanometrico ha contribuito alla comprensione di diverse ed uniche caratteristiche dei PDCs collegate alla loro elevata durabilità chimica oppure all'alta resistenza al creep oppure al comportamento semiconduttivo. Dal punto di vista del processo, i polimeri preceramici sono stati usati come leganti reattivi per produrre ceramici tecnici, sono stati testati nella giunzione di componenti ceramici e sono stati processati in forme piene oppure in componenti macroporosi. Molti campi di applicazione in cui i polimeri preceramici possono essere utilizzati in valide applicazioni includono materiali resistenti ad alta temperatura, materiali con elevata durezza, materiali per ingegneria chimica (supporti per catalizzatori, biotecnologie, ecc.) oppure materiali funzionali in micro- o nanoelettronica.

Il polimero precursore rappresenta un sistema inorganico/organometallico che fornisce il ceramico con una composizione chimica voluta e precisa (al limite personalizzata) ed una organizzazione nanostrutturale strettamente definita ottenuto attraverso un preciso trattamento termico (curing e termolisi) in una atmosfera controllata. Inoltre i PDCs sono privi di additivi e possiedono una eccellente resistenza al creep e all'ossidazione a temperature molto elevate. Le classi più note di ceramici da polimeri preceramici si trovano nel sistema binario come  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, BN e AlN, nel sistema ternario come SiCN, SiCO, BCN e nel sistema quaternario come SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN e SiAlCO.

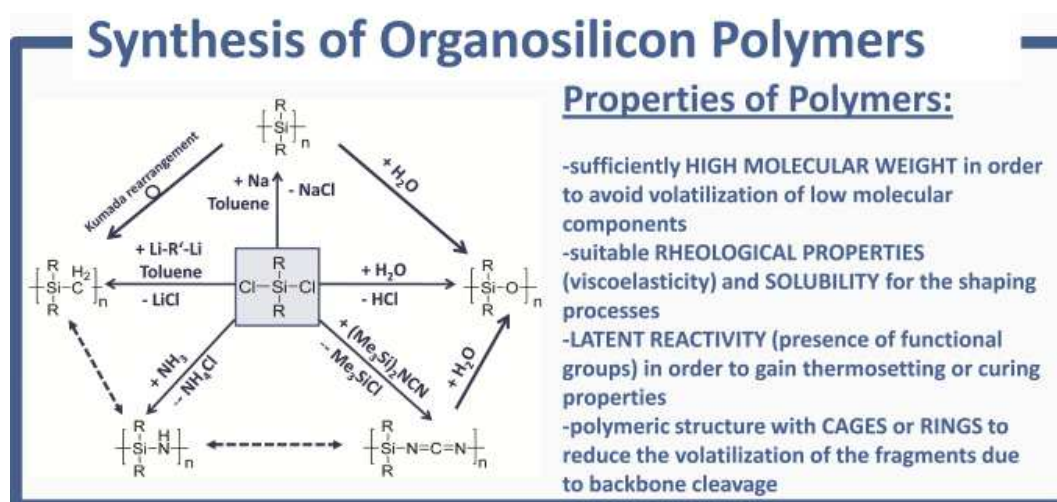
I metodi tradizionali di preparazione di un ceramico seguono la tecnologia delle polveri che però richiede la presenza di additivi e restrizioni significativamente nelle applicazioni tecniche. Nel caso dei PDCs il processo inizia dal polimero preceramico dal quale possono essere prodotti fibre ceramiche, layers, materiali compositi che non possono essere ottenuti usando la tecnologia delle polveri. All'inizio il polimero preceramico può essere processato o formato usando delle tecniche convenzionali per i polimeri come ad esempio la iniezione, l'estrusione, resin transfer molding (RTM) o Polymer infiltration pyrolysis (PIP). Data la forma alla massa iniziale, l'oggetto costituito da polimero preceramico può essere convertito in un componente ceramico attraverso un riscaldamento a temperature abbastanza alte da consolidare gli elementi contenuti nella struttura del polimero in un ceramico.

### 1.1.1 Sintesi dei polimeri preceramici

La struttura molecolare ed il tipo del polimero preceramico influenzano non solo la composizione ma anche il numero delle fasi così come la loro distribuzione e la microstruttura del ceramico finale prodotto da quel polimero. Così le proprietà fisiche e chimiche macroscopiche del PDCs possono essere variate ed aggiustate in un ampio spettro attraverso la progettazione del precursore molecolare. Inoltre la sintesi del polimero preceramico è un'altra chiave nel campo dei PDCs. Una formula semplificata di un polimero organo-silicico adatta come precursore per la sintesi di un ceramico è presentata in *figura 1(a sinistra)*.



**Figura 1:** a sinistra rappresentazione generale semplificata della struttura molecolare di un composto organo-silicico preceramico; a destra principali classi di polimeri preceramici.



**Figura 2:** nello schema a sinistra percorsi di sintesi dei polimeri preceramici a base di silicio partendo dai clorosilani. Nella colonna di destra proprietà desiderate per i polimeri preceramici.

Ci sono due importanti parametri che si possono modificare per progettare il composto preceramico a livello molecolare: il primo è il gruppo (X) della catena principale del polimero e il secondo sono i sostituenti  $R^1$  e  $R^2$  attaccati al silicene.

La variazione di (X) porta ad una differente classe di polimeri basati sul silicio come ad esempio i poli(organosilani) con  $X = Si$ , poli(organocarbosilani) con  $X = CH_2$ , poli(organosilossani) con  $X = O$ , poli(organosilazani) con  $X = NH$  e poli(organosililcarbodiimmidi) con  $X = [N = O = N]$  (figura 1 a destra).

Cambiando i gruppi funzionali  $R^1$  e  $R^2$  attaccati all'atomo di silicio, la stabilità termica e chimica così come la solubilità del polimero, le sue proprietà elettroniche, ottiche e reologiche possono essere modificate e aggiustate. Solitamente sono attaccati all'atomo di silicio gruppi laterali alifatici, aromatici organici o gruppi idrogeno. In particolare la solubilità, la stabilità termica e la viscosità come funzione della temperatura sono importanti caratteristiche per il successivo processamento del polimero. Inoltre i gruppi organici laterali controllano il contenuto di carbonio nel ceramico derivante dal polimero.

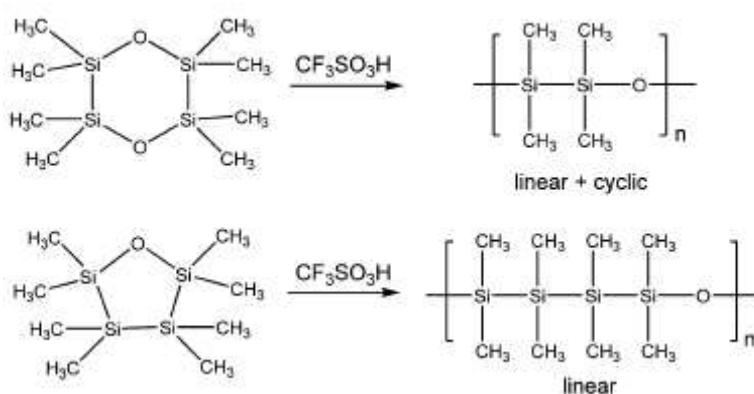
La sintesi delle classi maggiormente rappresentative dei polimeri a base silicio avviene a partire da organoclorosilani come mostrato in figura 2. La produzione dei polimeri organosilicio è fortemente facilitata dalla loro ben nota chimica e dai controlli sulla reazione di termolisi. Gli elementi liberati(prodotti) per il processo possono essere clorosilani, idrosilani, vinilsilani e alkenilsilani che permettono la polimerizzazione attraverso reazioni di addizione, sostituzione o eliminazione. I clorosilani  $R_xSiCl_{4-x}$  ( $x = 0-3$ ;  $R =$  gruppo laterale organico) sono i più frequenti composti di partenza perché commercialmente disponibili e per il loro basso costo. I composti cloro-organosilicio sono importanti materiali di partenza per la sintesi

di polisilani, poli(carbosilani), poli(oragnosilazani), poli(borosilazani) e poli(carbosilildiimmidi). Ci sono alcuni requisiti per i polimeri preceramici affinché siano efficaci per il processo di decomposizione termica. I polimeri devono possedere un peso molecolare sufficientemente alto per evitare la volatilizzazione di composti a basso peso molecolare; devono avere appropriate proprietà reologiche e di solubilità per il processo di formatura e reattività latente (presenza di gruppi laterali funzionali) per il curing e lo step di cross-linking.

### 1.1.2 Poli(organosilossani)

Poli(organosilossani) sono materiali importanti per la costruzione e sono ampiamente usati per applicazioni di sigillatura. Sono generalmente chiamati siliconi e di solito sono poco costosi con una grande varietà di prodotti commerciali disponibili. Molti presentano eccellenti proprietà chimiche, fisiche ed elettriche. Il metodo di sintesi generale per la preparazione dei polisilossani comprende la reazione di organo(cloro)silani con acqua come presentato in *figura 2*. Due esempi di polimeri appartenenti a questa classe sono il polimero Silres<sup>®</sup> MK (resina di silicone metilica) e il polimero Silres<sup>®</sup> H62 C (metilfenilvinilidrogeno polisilossano).

Negli ultimi anni un nuovo poli(oragnosilossano) ricco in silicio, chiamato polisilaetere, è stato sintetizzato dalla policondensazione di un silano lineare funzionalizzato  $\alpha$ ,  $\omega$  attraverso il rop (ring opening polymerization) di un silaetere ciclico. Questo materiale ibrido combina le proprietà di un polisilano e di un polisilossano (*figura 3*).



**Figura 3: sintesi di un polisilaetere attraverso la polimerizzazione ad apertura di anello.**



Le resine siliconiche possono essere preparate anche tramite il processo sol-gel attraverso le reazioni di idrolisi e di condensazione di alcossidi ibridi. Il processo sol-gel permette un preciso controllo della composizione delle resine siliconiche attraverso la coidrolisi di diversi alcossidi ibridi di silicone: in conformità della stechiometria, dell'eccesso di carbonio o dell'eccesso di silicio vari composti SiOC possono essere preparati. Inoltre con questo metodo elementi extra come alluminio, titanio o boro possono essere omogeneamente introdotti nel network preceramico utilizzando l'alcossido contenente l'elemento desiderato. Gli svantaggi del metodo sol-gel sono lo scarso controllo sulla viscosità, che previene l'uso di molte tecnologie di formatura come l'estrusione e l'elevato ritiro durante l'essiccazione che rende l'ottenimento di campioni privi di cricche non sempre facile.

### ***1.1.3 Formatura e reticolazione***

Una caratteristica specifica dei precursori preceramici è che sono polimerici nella loro natura alla temperatura alla quale vengono formati. Dunque possono essere sottoposti ad un'ampia varietà di metodi di formatura, alcuni dei quali unici o almeno più facilmente sfruttabili per i polimeri rispetto alle polveri o alle paste ceramiche. Un esempio del vantaggio di usare un polimero preceramico è che la formatura per asportazione di truciolo prima della ceramizzazione evita problemi connessi all'usura dell'utensile e alla frattura fragile del componente finito.

Inoltre i polimeri preceramici possono essere liquidi o solidi, dipende dalla loro architettura e dal loro peso molecolare; se solidi possono essere sciolti in svariati solventi organici o essere fusi a basse temperature (generalmente  $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Questo spesso conduce a componenti che possiedono dettagli molto accurati rispetto ai sistemi basati sulle polveri.

Tipicamente viene usato un precursore che sia un liquido reticolabile (cross-linkable), oppure un solido fusibile e curabile, oppure un solido infusibile ma solubile. Un requisito specifico per processare i componenti usando un polimero preceramico è che, dopo formatura, le parti necessitano di essere trasformate in un termoindurente capace di mantenere la propria forma durante la ceramizzazione. L'incorporamento di appropriati gruppi funzionali permettono la formazione di un termoindurente attraverso la condensazione o addizione che avvengono spontaneamente tipicamente sotto i  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Questo punto di reticolazione termica può essere abbassato di temperatura usando dei catalizzatori.

Il curing può essere raggiunto dopo la formatura così come attraverso diversi mezzi oltre al semplice riscaldamento. Il metodo più usato nel passato era il curing ossidativo che però portava ad una significativa contaminazione di ossigeno nel ceramico finale con una

conseguente diminuzione della sua stabilità termica ad alta temperatura. Radiazione  $\gamma$  oppure raggi elettronici (e-beam) vengono usati come alternativa per il processo di curing permettendo di produrre virtualmente un ceramico privo di ossigeno, ma la profondità di penetrazione tipicamente limita l'applicabilità di questo metodo a componenti di piccole dimensioni come le fibre.

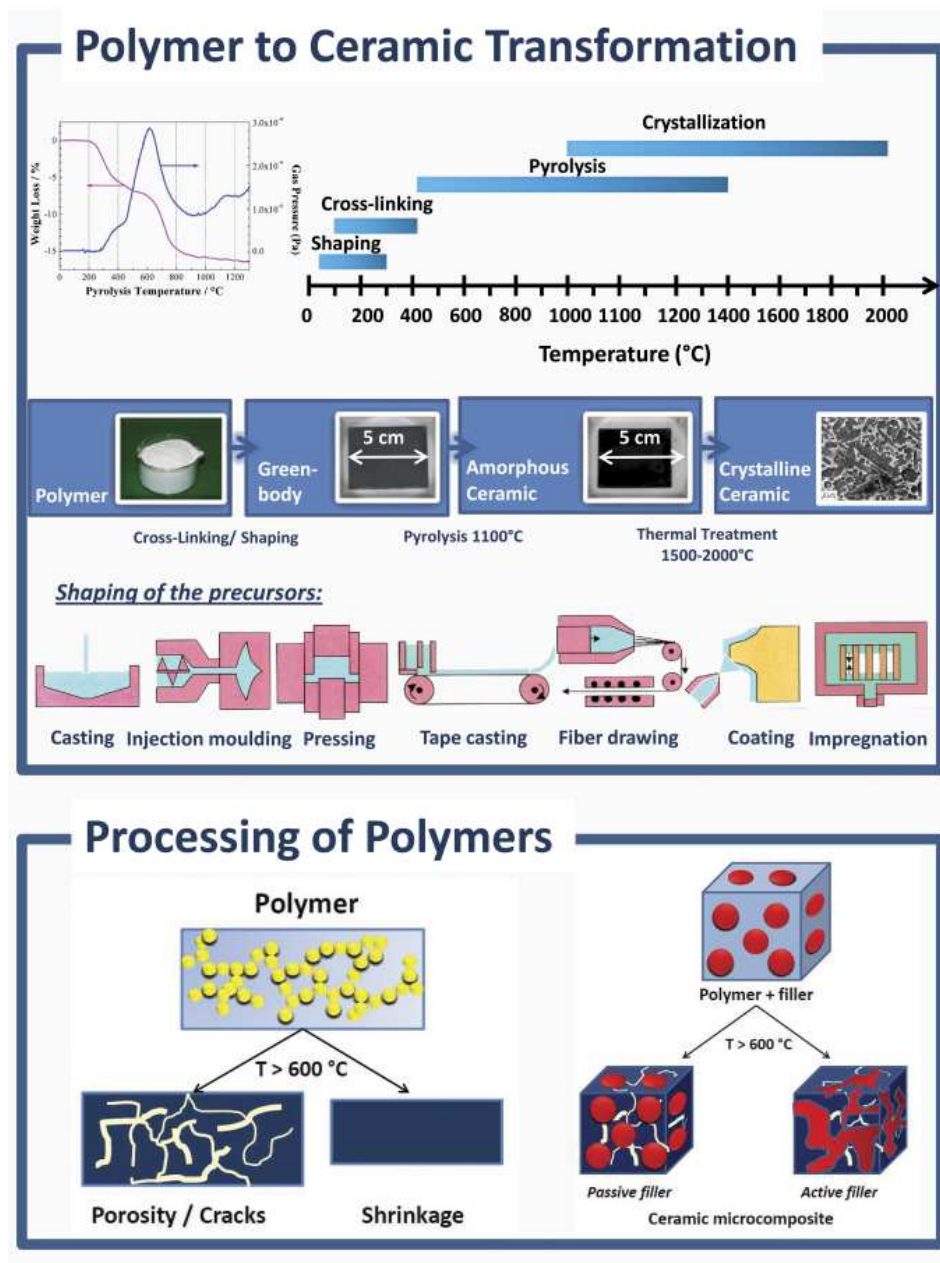


Figura 4: in alto analisi termogravimetrica della decomposizione del polimero ed evoluzione microstrutturale con l temperatura di pirolisi; al centro formatura di componenti di PDC; in basso processamento e termolisi di un polimero preceramico contenente filler.

#### ***1.1.4 Aggiunta di filler***

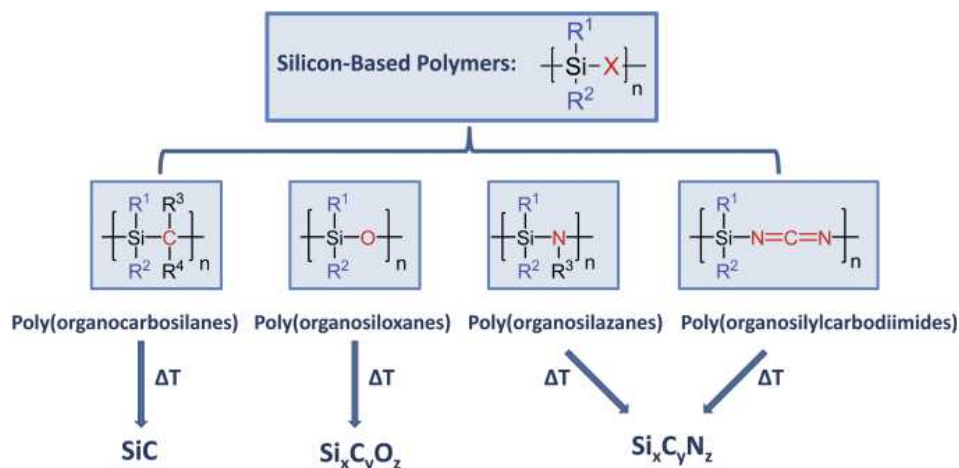
Quando una grande quantità di particelle (filler) viene aggiunta al polimero preceramico, la reticolazione può non essere necessaria, poiché l'additivo solido spesso offre un supporto sufficiente (limita lo scorrimento) alla matrice polimerica per mantenere la forma fino al riscaldamento. Infatti l'introduzione del filler cambia pesantemente la reologia del polimero preceramico.

La conversione del polimero in ceramico (*figura 4*) avviene con rilascio di gas, ritiro volumetrico e formazione di porosità sia micro che macro. Questo solitamente conduce a grandi difetti come cricche o pori che rendono la diretta conversione di una forma preceramica in un pezzo ceramico denso virtualmente irraggiungibile a meno che le sue dimensioni siano inferiori a qualche centinaio di micrometri (fibre, coating, schiume).

Dunque il filler può servire a diversi scopi ed ha svariati effetti. Prima di tutto può essere inerte ovvero non reagire sia a qualsiasi stadio della preparazione, sia con il polimero preceramico, il suo residuo ceramico o l'atmosfera riscaldante. Un esempio sono le polveri di SiC e Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. In questo caso il loro scopo principale è quello di ridurre il ritiro del componente durante la ceramizzazione ed eliminare la presenza di macrodifetti garantendo dei percorsi di fuoriuscita del gas prodotto durante la pirolisi. La polvere ceramica aggiunta può anche costituire la maggior parte del volume del componente finale cosicché in questo caso il polimero preceramico agisce semplicemente come un legante a bassa perdita di peso che permette il raggiungimento di alte densità nel ceramico finale rispetto ai convenzionali leganti polimerici. I polimeri preceramici vengono anche usati come additivi di sinterizzazione per migliorare la sinterizzazione senza pressione di ceramici avanzati come il nitrato di silicio o il diboruro di zirconio.

Filler metallici o intermetallici vengono chiamati attivi poiché reagiscono principalmente con i prodotti gassosi generati durante la conversione del polimero in ceramico, ma anche con i gas di riscaldamento e/o il residuo ceramico generando carburi, nitruri, ossidi o silicati.

Filler di ossidi possono essere inerti o attivi: dipende dall'atmosfera riscaldante, dalla temperatura di riscaldamento e dalle loro dimensioni. Prima di tutto il processamento in atmosfera inerte può portare alla formazione di particelle metalliche o silicati, carburi e nitruri a seconda delle reazioni di riduzione con il carbonio presente nel polimero preceramico.



**Figura 5: rappresentazione schematica della decomposizione termica di un polimero a base di silicio.**

Quando invece si esegue un processo in aria per ottenere ossidi ceramici, il filler può rimanere non reagito: un esempio è la polvere micrometrica di  $\alpha$ -allumina che rimane non reagita fino a temperature di 1400 °C. Dopo la miscelazione con un polisilossano inizia a trasformarsi in mullite a temperature maggiori di 1500 °C. Tuttavia se viene impiegata polvere di allumina di dimensioni nanometriche, la reazione con la matrice di silice derivante dal silossano avviene a temperature di 1250 °C molto basse, portando ad un ceramico avente come unica fase cristallina la mullite ai 1350 °C con dei cristalli di dimensioni di circa 300 nm.

Ai polimeri preceramici possono essere anche aggiunti filler polimerici; in questo caso i filler polimerici si decompongono completamente durante la pirolisi e quindi agiscono come filler sacrificali portando alla formazione di porosità la cui dimensione e quantità dipendono dalle caratteristiche del filler stesso.

### **1.1.5 Conversione in ceramico del polimero**

La decomposizione termica di alcuni basilari polimeri organo-silicio  $[-\text{SiR}^1\text{R}^2-\text{X}]_n$  è presentata in *figura 5*. Partendo da diverse classi di polimeri a base di silicio come il poli(organocarbosilano) (dove  $\text{X} = -\text{C}(\text{R}^3\text{R}^4)-$ ), poli(organosilossano) (dove  $\text{X} = -\text{O}-$ ), poli(organosilazano) (dove  $\text{X} = \text{NR}^3$ ) e poli(organosilildiimmide) (dove  $\text{X} = -\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ ), dopo trattamento termico a circa 1000 °C, possono essere ottenuti SiC amorfo,  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$  e  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$  PDCs e il rapporto Si/X può essere variato. Inoltre usando definiti sostituenti organici ai lati del silicone anche il rapporto Si/C può essere controllato.

Dopo formatura e reticolazione il componente preceramico deve essere convertito in un ceramico. I dettagli della trasformazione sono illustrati in *figura 4*. Questa conversione porta alla decomposizione o eliminazione delle parti organiche (come ad esempio gruppi metil,

fenil, vinil) e gruppi Si-H, Si-OH o Si-NH<sub>x</sub>. Possono essere applicati molteplici processi di conversioni quali la pressatura isostatica a caldo, la pressatura uni assiale a caldo, spark plasma sintering, chimica vapor deposition, plasma spraying, pirolisi laser e altri ancora. Naturalmente il processo maggiormente usato è la pirolisi in forno in cui il flusso di gas rimuove continuamente i gas della decomposizione dal sistema.

#### ***1.1.6 Parametri di processo influenzanti la fabbricazione dei PDCs***

La ceramizzazione dei polimei preceramici è un complesso ma estremamente versatile approccio alla formazione di componenti ceramici. Molti parametri sperimentali possono essere cambiati per adattarli al risultato del processo, e questo rappresenta una grande sfida ma anche una grande opportunità. Alcuni fattori principali che influiscono sulle caratteristiche del PDC sono la composizione, la microstruttura, la densità, la resa ceramica, la forma, la finitura superficiale, la popolazione di difetti che si ripercuotono di conseguenza anche sulle loro proprietà e applicazioni.

Le proprietà del precursore influenzano la sua capacità di essere processato e quindi il metodo di formatura deve essere adattato alle caratteristiche individuali del materiale preceramico. Il grado di reticolazione di un polimero preceramico può significativamente influenzare la sua capacità di deformazione plastica, conducendo ad un blocco dello scorrimento alla temperatura di processo e alla formazione di porosità residua. La forma del filler (soprattutto quelli con elevato aspect ratio) può ridurre l'isotropia del ritiro durante la ceramizzazione causando la deformazione del componente. Inoltre le dimensioni influenzano la reattività con la matrice circostante. La tipologia di atmosfera può modificare la composizione del ceramico anche quando un filler attivo non è presente. Parametri di processo legati alla temperatura come la velocità di riscaldamento, la temperatura e il tempo di mantenimento influenzano la composizione e la microstruttura poiché agiscono sull'estensione della cristallizzazione, della reazione di riduzione carbo-termica e le reazioni del filler agenti nel materiale. Inoltre la velocità di riscaldamento influenza la formazione di cricche dovute al rilascio di gas.

### **1.2 Silicati da polimeri preceramici e fillers**

Un gruppo di ricerca che sviluppa argomenti riguardanti i polimeri preceramici e filler è costituito dall'ingegner Enrico bernardo e dal professor Paolo Colombo entrambi docenti dell'università patavina. I campi di ricerca sono molteplici e di seguito verrà dato un breve riassunto degli ultimi sviluppi nell'ambito dei silicati da polimeri preceramici.

### **1.2.1 Mullite**

La mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) è un ceramico di spiccato interesse tecnologico perché possiede una buona combinazione di proprietà termiche e meccaniche. Viene ampiamente usata per applicazioni strutturali ad alta temperatura per la sua considerevole resistenza al creep e buona resistenza meccanica, accoppiata con un relativamente basso coefficiente di espansione termica ( $\alpha = 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), un'elevata resistenza allo shock termico e una bassa conducibilità termica ( $k = 2.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Inoltre i ceramici a base di mullite sono impiegati come substrati per dispositivi elettronici grazie alla loro bassa conducibilità elettrica e bassa costante dielettrica ( $\epsilon = 6,5$  a 1 MHz).

La sintesi della mullite è nella maggior parte dei casi basata sul riscaldamento di una miscela di allumina e silice in proporzioni stechiometriche. In quest'ambito si inserisce l'utilizzo di polimeri preceramici (resine siliconiche) come materia prima per ottenere dopo trattamento termico ossidativo il ceramico mullite. Per quanto riguarda i vantaggi e gli svantaggi legati all'uso dei siliconi si rimanda al paragrafo 1.1.

Nel lavoro di Bernardo, Colombo e Hampshire<sup>2</sup> vengono testate due formulazioni: in entrambe si usa un polimero siliconico denominato MK (polimetilsilossano) fillerizzato con nanopolveri di  $\gamma$ -allumina (dimensioni medie 15 nm, area superficiale specifica 100 m<sup>2</sup>/g); la differenza tra le due formulazioni è data dall'aggiunta, solamente in una di esse, di argilla calcinata (metacaolinite). Il processo di trasformazione in mullite avviene tramite riscaldamento in un forno con semplice atmosfera d'aria di campioni preparati sotto forma di dischetti.

La formulazione costituita da polimero e allumina porta all'ottenimento di una mullite chimicamente pura, con grana fine (150-160 nm fino a 1450 °C), priva di cricche e densa a temperature di 1250 °C; il processo di mullitizzazione si può già considerare completo a 1350 °C. Invece nella formulazione contenente l'argilla l'ottenimento di una mullite pura avviene a 1450 °C; infatti i germi di nucleazione di mullite forniti dalla trasformazione dell'argilla, da un lato permettono di avere la trasformazione del polimero preceramico e dell'allumina in mullite anche a temperature inferiori ai 1250 °C ma dall'altro per raggiungere una completa mullitizzazione si devono raggiungere i 1450 °C per eliminare la silice proveniente dall'argilla.

### **1.2.2 Wollastonite e bioceramici**

La wollastonite (monosilicato di calcio  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) nelle sue diverse forme cristalline ( $\alpha$  o  $\beta$ ) possiede una eccellente bioattività e quindi costituisce la base per parecchi biomateriali

ceramici. A causa delle difficoltà di sinterizzazione la wollastonite è generalmente ottenuta attraverso complesse tecniche quali ad esempio la devetrificazione di un vetro, processo sol-gel e spark plasma sintering.

L'applicazione della tecnologia legata ai polimeri preceramici permette di ovviare a tali inconvenienti: in un primo lavoro<sup>3</sup> partendo da una resina siliconica (polimetilsilossano) additivata con precursori per il CaO come microparticelle di  $\text{CaCO}_3$ , Ca-acetato e nanoparticelle di CaO, reagendo con la silice derivante dalla decomposizione del polimero, si sono ottenuti dei ceramici a base wollastonite in un range di temperature pari a 1000-1200 °C in atmosfera di azoto. Il grosso inconveniente è rappresentato dalla formazione di fasi secondarie indesiderate che dipendono dall'omogeneità della dispersione e dal tipo di precursore. In un più recente lavoro<sup>4</sup> il solo utilizzo della resina siliconica fillerizzata con micro- o nano- particelle di  $\text{CaCO}_3$  dopo un trattamento termico in aria a 900 °C ha permesso di ottenere un ceramico cristallino al 80 % con una spiccata presenza della wollastonite. Inoltre l'ottenimento di un composito wollastonite-idrossiapatite è stato realizzato con l'introduzione di particelle di idrossiapatite come filler passivo accanto al filler attivo carbonato di calcio. In questo caso il filler è stato aggiunto non solo per controllare il ritiro o per diluire la quantità di massa che si trasforma ma anche per fornire una specifica funzionalità, ottenendo l'assemblaggio di una tipica fase di uno dei vetro-ceramici più studiati e ampiamente usato nel campo dell'ingegneria tissutale ossea; infatti il composto calcio-fosfato oltre ad essere molto simile al componente inorganico delle ossa possiede una eccellente biocompatibilità. L'aggiunta del PMMA ha permesso la preparazione di schiume a porosità aperta replicanti la struttura ossea; la convenienza di utilizzare tali schiume in applicazioni per la sostituzione e ricostruzione ossea è stata confermata sia dagli studi morfologici sia dagli studi biologici.

### ***1.2.3 Cordierite***

Cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) è un materiale ceramico con numerose importanti applicazioni industriali che utilizzano il suo basso coefficiente di espansione termica, l'eccellente resistenza allo shock termico, la bassa costante dielettrica, la buona durabilità chimica, l'eccellente refrattarietà e buona resistenza meccanica. Inoltre questo ceramico è ampiamente usato per il supporto catalizzatore (honeycomb-shaped) delle marmitte delle automobili, come substrato nei circuiti integrati e come materiale refrattario.

In uno studio riguardante la preparazione di schiume ceramiche<sup>5</sup> viene usata una miscela costituita da un polimero preceramico (polisilossano), microsfere espandibili (template

sacrificale), talco e allumina (filler attivo) come materiali di partenza per la fabbricazione di un ceramico microcellulare a base di cordierite. Il metodo si compone di tre fasi di processo dopo la miscelazione: schiumaggio, reticolazione e sinterizzazione. Il ceramico microcellulare a base di cordierite ottenuto, possiede una porosità a celle aperte parzialmente interconnesse con una densità delle celle pari circa a  $1,0 \times 10^9$  celle/cm<sup>3</sup> ed una dimensione delle celle apparente di  $13,4 \pm 7,1$   $\mu\text{m}$ .



## *Capitolo 2*

# Materiali

### **2.1 Il carburo di silicio**

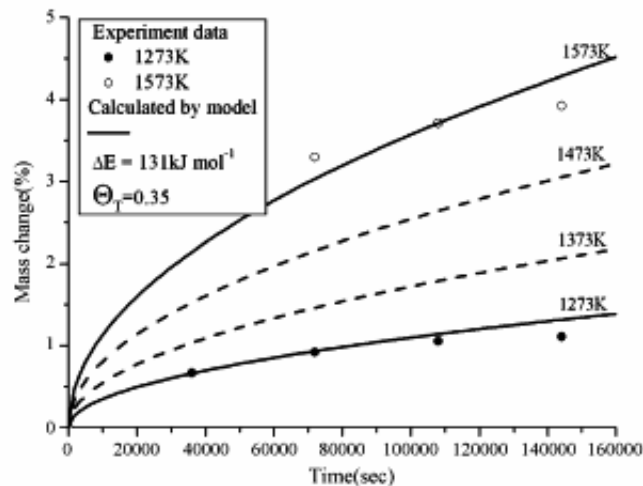
I materiali a base di SiC possiedono eccellenti proprietà di conducibilità termica, durezza, stabilità termica e meccanica ad alte temperature. In particolare la buona resistenza all'ossidazione dei ceramici a base di carburo di silicio è un fattore importante nelle applicazioni ad alta temperatura come ad esempio all'interno di un motore a combustione<sup>45</sup>.

Il carburo di silicio viene anche impiegato nel settore industriale ed in generale in processi nei quali si riscontrano alte temperature unite ad ambienti aggressivi (lavorazione di materie prime) ma anche in settori come quello aeronautico (scudi termici) o nelle turbine a gas. Inoltre, altre recenti applicazioni, che hanno ricevuto una considerevole attenzione sono la preparazione di carburo di silicio nano-sized che permette di ottenere materiali bulk con una maggiore plasticità e nano-compositi con proprietà meccaniche e tribologiche migliorate<sup>6</sup>. Infine il carburo di silicio è stato utilizzato come supporto per catalizzatori grazie alla sua elevata inerzia chimica unendo la sua intrinseca stabilità termica.

La resistenza all'ossidazione del SiC dipende fortemente dall'ambiente in cui il componente si trova in esercizio: due fattori fondamentali da tenere in considerazione sono la pressione parziale di ossigeno e la presenza di vapor d'acqua. Infatti i materiali a base SiC dimostrano una notevole resistenza all'ossidazione solamente in condizioni di pressione parziale di ossigeno sufficientemente elevata mentre nel caso ci sia presenza di vapor d'acqua o la pressione parziale di  $O_2$  non sia sufficiente, la loro resistenza decade rapidamente.

#### ***2.1.1 Ossidazione del SiC in presenza di $O_2$***

L'ossidazione del SiC è un argomento ampiamente studiato in letteratura sia dal punto di vista dei meccanismi fisici agenti sia dal punto di vista della cinetica e dell'elaborazione di modelli teorici. In letteratura molteplici studi si sono focalizzati sulla comprensione dei fenomeni chimico-fisici riguardanti il comportamento ossidativo del SiC mentre pochi lavori si sono concentrati sulla cinetica<sup>7-14</sup>.



**Figura 6: rappresentazione dell'aumento di massa dovuto all'ossidazione passiva<sup>15</sup>.**

Ogbuji e Opila<sup>13</sup> hanno studiato il comportamento il processo di ossidazione di SiC depositato tramite tecnica CVD in un intervallo di temperature compreso tra 1473 K e 1773 K a intervalli di 100 K. Hanno mostrato che l'ossidazione del SiC segue una legge parabolica e l'energia di attivazione dell'ossidazione è stata determinata in 118 kJ/mol. L'andamento in questione si riferisce ad esempio all'aumento dello spessore del film di silice che si forma oppure all'aumento di peso associato all'ossidazione del SiC. Una semplice ed efficace modalità di rappresentazione dei dati consiste nel riportare in un diagramma lungo l'asse delle ordinate la variazione percentuale di peso mentre nelle ascisse il tempo così come mostrato in *figura 6*.

Tuttavia date le difficoltà di eseguire esperimenti ad alta temperatura e l'elevato numero di sistemi, gli studi teorici della cinetica di ossidazione del carburo di silicio sono ancora scarsi soprattutto se confrontati con gli studi sperimentali. Questo perché il processo di ossidazione è molto complicato e consiste in una serie di step sequenziali. Alcuni ricercatori hanno trattato ogni singolo step in modo rigoroso ottenendo un sistema di equazioni differenziali da risolvere. Questa situazione risulta troppo complessa tanto da non offrire una espressione analitica esplicita e dare una intuitiva discussione quantitativa. Dall'altro lato altri ricercatori hanno studiato il meccanismo dell'ossidazione semplificando gli step e concludendo che l'ossidazione segue all'inizio una legge lineare mentre poi una legge di tipo parabolico. Tuttavia un approccio di quest'ultimo tipo è eccessivamente semplificativo da un lato per studiare adeguatamente il processo di ossidazione e dall'altro non fornire una misurazione scientifica della resistenza all'ossidazione per applicazioni pratiche. Infatti dal punto di vista delle applicazioni pratiche sarebbe utile avere un modello fisico matematico semplice ma

significativo con espressioni analitiche semplici che sia di facile utilizzo mantenendo una buona precisione nonostante le assunzioni semplificative.

Un nuovo modello sulla cinetica di ossidazione è stato di recente studiato. Il modello elaborato esprime la frazione di materiale reagito in funzione di parametri ambientali quali temperatura, tempo e pressione parziale di ossigeno. In questo lavoro sono stati indagati pellets di SiC ottenuti tramite tecnica CVD verificando il buon accordo tra i dati sperimentali e quelli forniti dal modello teorico che risulta essere abbastanza semplice da usare ma ugualmente non troppo semplificativo<sup>15</sup>.

Tuttavia studi intensivi sono stati condotti allo scopo di comprendere in maniera esaustiva i meccanismi coinvolti nella reazione di ossidazione del SiC in presenza di ossigeno ed hanno permesso di elaborare un modello teorico valido ed attendibile.

Il processo di ossidazione del carburo di silicio può essere suddiviso nei seguenti punti<sup>16</sup>:

- diffusione delle specie gassose all'interfaccia gas/ossido;
- assorbimento e dissoluzione delle specie gassose all'interno dello strato di ossido;
- diffusione delle specie gassose all'interno dell'ossido sotto forma di molecole o ioni;
- reazione all'interfaccia SiC/SiO<sub>2</sub> tra le specie gassose e il SiC;
- diffusione dei prodotti gassosi di reazione dall'interfaccia SiC/SiO<sub>2</sub> verso la superficie esterna.

Il meccanismo di ossidazione può essere diviso in due categorie che dipendono da diversi parametri come la forma allotropica del SiC, la pressione esterna e la pressione parziale di ossigeno. Quest'ultimo parametro risulta essere di fondamentale importanza nel determinare le caratteristiche del processo di ossidazione.

Infatti se la pressione parziale di ossigeno è sufficientemente elevata si ha la formazione di uno strato protettivo di silice sulla superficie del carburo di silicio che tende ad accrescersi nel tempo portando ad un aumento della massa del componente secondo la reazione [1]. Questo tipo di ossidazione è detta passiva.



Al contrario se la pressione parziale di ossigeno non è sufficiente l'ossido che si forma è gassoso e non ha caratteristiche protettive. Nel tempo si assiste ad una perdita di peso del componente. Questo tipo di ossidazione segue la reazione [2] e viene detta attiva.



I due regimi di ossidazione, attivo e passivo, si distinguono anche per il loro diverso andamento della cinetica: nel regime attivo la perdita di massa nel tempo assume un andamento lineare causato dalla reazione diretta dell'ossigeno con il carburo di silicio; nel regime passivo, invece, l'aumento di massa nel tempo assume un andamento di tipo parabolico causato dalla presenza di fenomeni diffusivi: da un lato l'ossigeno per poter ulteriormente reagire deve diffondere attraverso lo strato di silice formatosi in precedenza e dall'altro lato i prodotti di reazione devono ugualmente diffondere dall'interfaccia SiC/SiO<sub>2</sub> verso la superficie esterna attraversando nuovamente lo strato di silice<sup>17</sup>.

Infine come è emerso da numerosi studi lo strato di silice che si forma risulta essere amorfo nelle prime fasi del processo di ossidazione tendendo a cristallizzare nel tempo<sup>18</sup>.

### ***2.1.2 Ossidazione del SiC in presenza di H<sub>2</sub>O***

Sperimentalmente è stato dimostrato che il vapor d'acqua aumenta la velocità di ossidazione del SiC<sup>17</sup>. Capire i meccanismi di ossidazione del SiC in ambienti contenenti vapore d'acqua è basilare per la conoscenza del comportamento ossidativo dello stesso materiale in ambienti di combustione. Nel processo di combustione una sostanziale quantità di vapore d'acqua viene prodotta dalla reazione degli idrocarburi con l'ossigeno. Alcuni calcoli mostrano che in condizioni di equilibrio il 5-10 % dei gas di combustione è vapore d'acqua. Lo studio del comportamento del SiC in ambienti di questo tipo si rende necessario date le sue svariate applicazioni in settori come quello energetico (turbine, bruciatori porosi) ma anche nel settore aerospaziale<sup>17</sup>.

In un'atmosfera contenente del vapore d'acqua la reazione alla quale va incontro il carburo di silicio porta alla formazione iniziale di uno strato passivante di silice accanto alla liberazione di prodotti gassosi come CO e H<sub>2</sub>, secondo la reazione [3].



Anche in questa situazione la velocità del processo risulta governata dalla diffusione: le molecole di vapore acqueo diffondono attraverso lo strato di silice formatosi in precedenza, per cui la cinetica presenta un andamento parabolico analogo a quanto già visto nel caso dell'ossidazione passiva ad opera dell'ossigeno. Tuttavia una seconda reazione chimica, [4], porta al progressivo degrado dello strato di silice passivante con la formazione di composti

volatili. In questo modo si ha la formazione di una struttura porosa che pone in diretto contatto la superficie del SiC con l'ambiente esterno consentendo la propagazione dell'ossidazione all'interfaccia<sup>17, 19</sup>.



### **2.1.3 Stabilità del layer passivante di SiO<sub>2</sub>**

Un ulteriore problematica legata alle applicazioni del carburo di silicio è rappresentata dagli stress che si instaurano all'interno dello strato di silice e che possono portare alla formazione di crepe, descagliature, plasticità e scorrimento, tutti fattori essenziali nella determinazione della resistenza all'ossidazione del rivestimento<sup>16</sup>. Ci sono due sorgenti legate all'origine delle tensioni all'interno dello strato di ossido: la prima è legata alla formazione di tensioni causate dalla crescita dell'ossido in condizioni isoterme (tensioni di crescita), la seconda è legata alla differenza del coefficiente di espansione termica tra il layer di ossido e il substrato (tensioni termiche). Questi due tipologie di tensioni termiche possono essere rilassate attraverso svariati meccanismi; i principali sono formazione di crepe nello strato di ossido, descagliatura, deformazione del substrato e deformazione della scagli di ossido. Quando le tensioni di crescita non possono essere rilassate attraverso la deformazione, il substrato lo strato di ossido si crepa e si descaglia. Quando la scaglia di ossido è abbastanza spessa, il rilassamento dello strato di ossido non può garantire una buona coesione tra il substrato e l'ossido che si rompe e tende a distaccarsi.

Per quanto riguarda gli stress dovuti alla crescita dello strato di ossido, essi sono legati essenzialmente alla differenza di densità tra substrato e ossido che può quindi generare delle contrazioni o espansioni del layer rispetto al materiale prima presente. Gli stress nella scaglia di ossido possono essere descritti in termini dell'indice Pilling-Bedworth Ratio (PBR) riportato di seguito:

$$PBR = \frac{V_{SiO_2}}{V_{SiC}} \quad [5]$$

dove V è il volume. Pilling e Bedworth hanno proposto che la scaglia d'ossido è protettiva solo se l'indice PBR>1, che risulta in uno stato di compressione. Quando l'indice PBR<1 lo strato di ossido formato risulta poroso non potendo più separare efficacemente il substrato dall'ambiente esterno. Solitamente nelle condizioni 1<PBR<2,5-3 lo strato di ossido fornisce

una protezione adeguata al substrato. Quando la silice amorfa si forma sulla superficie del SiC (PBR $\approx$ 2,3) la sua scaglia si trova in compressione. Tuttavia quando lo spessore del layer cresce, aumenta anche lo stress interno; inoltre accanto allo stato di compressione planare si crea uno stato di tensione perpendicolare alla superficie. Se il valore di questa tensione supera la forza di legame tra substrato e ossido, si assiste alla rottura dell'interfaccia e al distacco della scaglia di ossido.

Nella maggior parte degli esperimenti di ossidazione la silice che si forma sulla superficie del SiC è amorfa. La silice amorfa abbassa la sua viscosità ad alte temperature permettendo il rilassamento delle tensioni di crescita attraverso il suo scorrimento viscoso. Questo fenomeno aiuta la creazione di un buon legame tra il substrato di SiC e lo strato superficiale di silice. Tuttavia in certe condizioni la silice amorfa cristallizza in cristobalite rendendo difficile il rilassamento delle tensioni attraverso lo scorrimento viscoso. Questo conduce ad un aumento delle tensioni che causano il distacco dello strato di ossido dal substrato. Inoltre la cristallizzazione della silice rende difficile la diffusione dei prodotti gassosi generati all'interfaccia SiC/SiO<sub>2</sub> conducendo ad un aumento di pressione gassosa che provoca il distacco del layer passivante dal substrato di SiC.

Invece gli stress generati dalla differenza di coefficiente di dilatazione termica (tensioni termiche) tendono a formarsi nello strato di ossido a seguito della fase di raffreddamento. Le tensioni termiche possono essere quantificate con semplici calcoli meccanici e sono esprimibili dalla seguente espressione:

$$\sigma_{SiO_2} = \frac{E_{SiO_2} \Delta T (\alpha_{SiO_2} - \alpha_{SiC})}{1 - \nu_{SiO_2}} \quad [6]$$

dove E è il modulo di Young,  $\nu$  è il modulo di Poisson,  $\Delta T$  è lo sbalzo termico e  $\alpha$  è il coefficiente di espansione termica. I coefficienti di espansione termica di SiC, SiO<sub>2</sub> vetrosa e cristobalite risultano essere pari rispettivamente a  $4,7 \cdot 10^{-6}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-6}$  e  $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . La silice amorfa si trova in uno stato di compressione durante la procedura di raffreddamento perché il suo coefficiente di espansione termica è minore di quello del substrato di SiC. Quando la silice amorfa cristallizza in cristobalite, la scaglia di ossido si trova in uno stato di tensione che porta alla rottura dello strato di ossido. Inoltre la formazione di crepe può essere causata dalla trasformazione di fase da cristobalite  $\beta$  a cristobalite  $\alpha$  che avviene durante il raffreddamento.

## 2.2 Schiume di SiC

### 2.2.1 Generalità

Negli ultimi anni c'è stato un crescente interesse nella produzione e nell'uso di materiali ceramici porosi. Questa tendenza è associata principalmente con le proprietà offerte da questi materiali, come un'elevata area superficiale, un'elevata permeabilità, una bassa densità, un basso calore specifico e un elevato isolamento termico (*tabella 1*). Queste caratteristiche sono sfruttate per applicazioni tecnologiche come supporti per catalizzatori, filtri per metalli liquidi, gas caldi, rivestimenti refrattari per i forni, sistemi di protezione termica, scambiatori di calore, bruciatori porosi<sup>20,21</sup> e impianti porosi nel campo biomedico. La dimensione delle celle, la morfologia e il grado di interconnessione sono altri importanti fattori che influenzano le potenziali applicazioni di questi materiali. Principalmente i materiali a porosità chiusa sono necessari per l'isolamento termico mentre materiali a porosità aperta sono richiesti per usi riguardanti il trasporto di fluidi come filtri o catalizzatori.

Le diverse proprietà richieste per un componente ceramico poroso comportano un range di processi per la fabbricazione; non esiste un unico processo che sia sufficientemente flessibile da garantire tutte le strutture necessarie. Questo ha condotto ad un'ampia varietà di processi diffusi e patentati in molti paesi in tutto il mondo; tuttavia possono essere divisi grossolanamente in tre categorie con una serie di variazioni sul processo base. Uno degli approcci più vecchi è basato sulla replicazione di schiume polimeriche applicando uno slurry ceramico che viene essiccato sulla schiuma prima della fase successiva di eliminazione del polimero tramite trattamento termico e della fase finale di sinterizzazione.

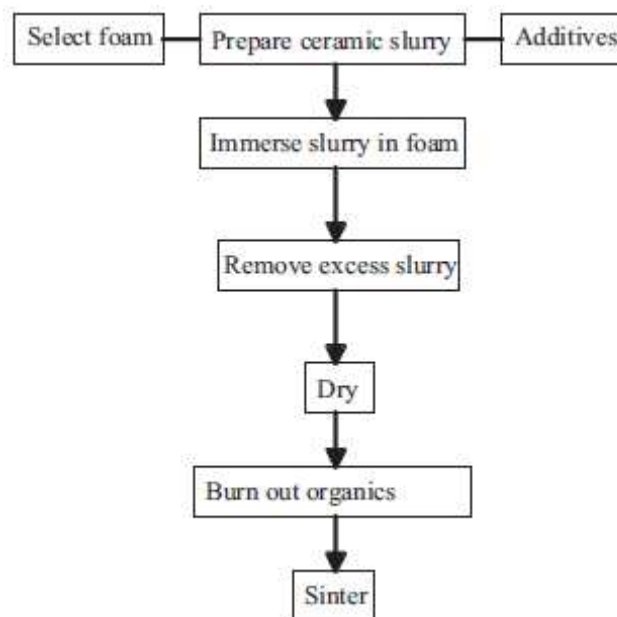
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cordierite	ZrO <sub>2</sub>	SiC
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	3,98	2	6,1	3,1-3,2
Conducibilità termica [W/mK]	5-30	1-3	2-5	80-160
Calore specifico [J/gK]	0,9-1,0	0,8-1,2	0,5-0,6	0,7-0,8
Coefficiente di espansione termica [20-1000 °C, 10 <sup>-6</sup> K]	8	2-6	10-13	4,7-5,2
Thermal shock parameter R1 $\sigma/E\alpha$ [K]	100	650	400	230
Thermal shock parameter R2 $\sigma\lambda/E\alpha$ [10 <sup>-3</sup> W/m]	3	2	1,5	28
Limite di applicazione termica [°C]	1900	1300	1800	1600
Resistenza a corrosione	+	-	o	++
Costo	o	+	--	-

Tabella 1

Sebbene questo porti ad una schiuma a porosità aperta, l'eliminazione del polimero lascia gli struts vuoti e danneggiati che vanno a ridurre significativamente le proprietà meccaniche della schiuma. Nonostante tutto, queste schiume sono prodotte in grande quantità e usate estensivamente nell'industria spesso come filtri per metalli liquidi. Il secondo approccio si basa sullo schiumaggio di uno slurry ceramico attraverso l'agitazione meccanica o lo sviluppo di gas in situ. Questo approccio probabilmente dà il più ampio range di strutture cellulari e quindi di proprietà, ma in genere sono meno aperte delle schiume prodotte dalla replicazione. L'ultimo approccio si basa nell'incorporamento di additivi sacrificali sotto forma di grani o materiali simili. Le schiume possono essere principalmente chiuse o aperte a seconda della quantità di additivi aggiunta.

### 2.2.2 La tecnica di replicazione

La replicazione di schiume polimeriche è stata una delle prime tecniche manifatturiere sviluppate per la produzione di ceramici con una macroporosità controllata tanto che la prima patente ci fu nel 1963. Tuttavia nonostante la sua età è ancora una delle tecniche più comuni e ampiamente usate nell'industria. Il processo consiste nel ricoprire una schiuma polimerica flessibile a porosità aperta con uno slurry ceramico. Dopo la rimozione dell'eccesso di sospensione depositata attraverso una fase di strizzatura e successivo essiccamento, il polimero viene bruciato e il ceramico sinterizzato in un unico step (*figura 7*).



**Figura 7: diagramma di flusso della produzione di un ceramico cellulare attraverso la tecnica della replicazione.**



Molteplici polimeri possono essere usati per la schiuma precursore; questi includono il poliuretano (PU), il polivinilcloruro (PVC), il polistirene (PS) e la cellulosa. La riproducibilità delle proprietà delle schiume polimeriche è estremamente importante. Devono garantire un ritorno elastico adeguato dopo la fase di strizzatura ed avere tolleranze controllate per assicurare consistenza al prodotto ceramico. Inoltre le schiume devono bruciare completamente e senza emettere prodotti nocivi durante la sinterizzazione evitando di danneggiare la replica ceramica.

La produzione di un componente ceramico poroso inizia con il taglio della schiuma polimerica conferendogli la forma desiderata. Sebbene teoricamente ci sono poche limitazioni sulla forma, in pratica la fragilità intrinseca della replica ceramica comporta che la frattura possa avvenire durante il trattamento termico di burn out del polimero, la sinterizzazione o l'uso se la forma è troppo complessa. Dato che la schiuma ceramica è una replica esatta della schiuma originale, la struttura della schiuma polimerica e le dimensioni dei pori sono caratteristiche critiche nella determinazione delle proprietà finali del componente come ad esempio la sua densità e permeabilità.

Generalmente qualsiasi polvere ceramica fine può essere usata per la preparazione di una sospensione; le caratteristiche reologiche sono simili a quelle richieste per gli altri processi di produzione per componenti ceramici. Il contenuto solido solitamente si attesta tra il 50 % e il 70 %; un valore più elevato condurrebbe ad una eccessiva viscosità che causerebbe difficoltà durante l'infiltrazione. Tipicamente le sospensioni sono tissotropiche permettendo il ricoprimento delle schiume organiche evitando un eccessivo prosciugamento; in alcuni casi è desiderabile che lo slurry colleghi gli struts della schiuma polimerica. Questo crea delle piccole finestre aperte tra le celle e quindi un incremento della tortuosità del percorso del fluido e di conseguenza un aumento dell'efficienza quando il ceramico viene usato come filtro. Agenti flocculanti possono anche essere aggiunti per migliorare l'aderenza dello slurry al polimero e ridurre le possibilità di uno scarso ricoprimento.

Quando la schiuma polimerica e lo slurry ceramico sono pronti, può avvenire il processo di ricoprimento. Questo processo si svolge immergendo la schiuma nello slurry e comprimendola per rimuovere l'aria. Mentre la schiuma è ancora nello slurry è lasciata che si espanda nuovamente causando il risucchio della sospensione all'interno delle celle della schiuma. Questo step può essere ripetuto diverse volte per raggiungere la densità del coating voluta, dopo il quale i pori riempiti da un eccesso di sospensione vengono puliti attraverso una compressione della schiuma.

Quando la schiuma è stata ricoperta in modo appropriato, viene essiccata in un forno per solidificare la struttura ceramica; successivamente viene sottoposta ad un iniziale trattamento termico pensato per eliminare il polimero all'interno degli struts ceramici ma anche per rimuovere qualsiasi additivo organico proveniente dallo slurry ceramico. Tipicamente questo significa riscaldare la schiuma ad una temperatura in un range di 350-800 °C che dipende dalla composizione del polimero precursore. Il processo può essere condotto in aria o in qualsiasi altro tipo di atmosfera appropriata e la velocità di riscaldamento deve essere attentamente controllata; generalmente è molto bassa per prevenire la formazione di stress residui o la rottura del network ceramico causato dalla trasformazione in prodotti volatili del polimero. Questo porta alla formazione di un verde di una replica ceramica della schiuma nella quale gli struts sono vuoti e che necessita di una normale sinterizzazione per raggiungere la richiesta densità e resistenza meccanica di un ceramico.

Sebbene questo approccio generalmente dia una struttura reticolata molto aperta con un'elevata permeabilità, un grosso svantaggio è associato agli struts vuoti e al largo numero di difetti che provengono dall'eliminazione della schiuma polimerica; una caratteristica tipica di questo processo è la scarsa resistenza meccanica. Un'altra complicazione è legata alla quantità e tossicità dei gas che sono rilasciati durante l'eliminazione del polimero come ad esempio cianuro di idrogeno nel caso del poliuretano, che comportano una adeguata pulitura dei gas in uscita.

In un tentativo di superare la scarsa resistenza meccanica che insorge con la tecnica di replicazione, Luyten et al.<sup>22</sup> sostituì lo slurry ceramico (allumina) convenzionale con un altro che conteneva una miscela passivata di alluminio e allumina. Durante la sinterizzazione l'alluminio si ossida per dare una reazione di legame con la schiuma di allumina. Benché la grana fosse maggiormente fina e quindi fu raggiunta una più alta resistenza meccanica rispetto alle schiume convenzionali prodotte con questa tecnica, il processo non poté superare lo svantaggio intrinseco degli struts vuoti causato dall'eliminazione del polimero.

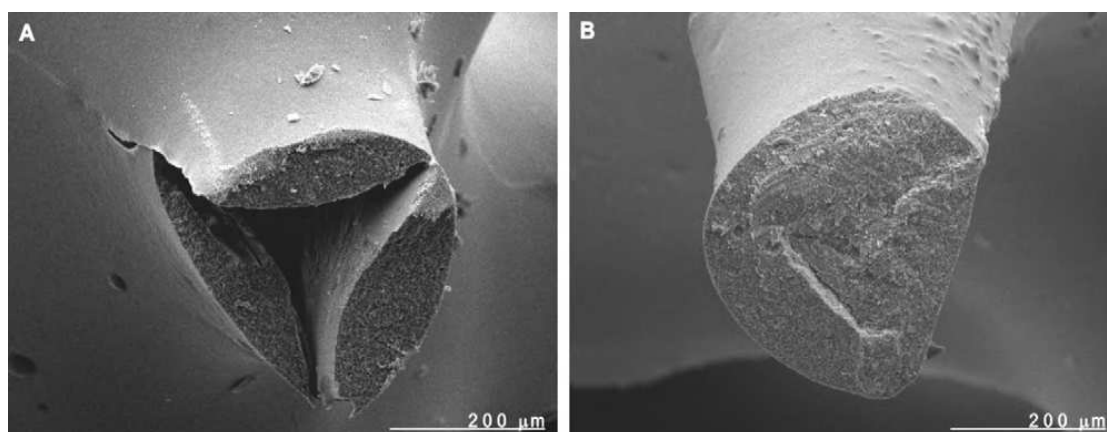
Tuttavia questo inconveniente è stato superato da Edirisinghe et al.<sup>23</sup> che ha depositato tramite tecnica elettrospray uno slurry di allumina su di una schiuma poliuretanica prima di rimuovere il polimero con la pirolisi e dopo essiccamento. Al termine del processo dopo la sinterizzazione la più interessante caratteristica è la sezione degli struts che mostra una microstruttura omogenea, priva di crepe e soprattutto senza il tipico vuoto centrale delle schiume ceramiche prodotte attraverso l'immersione in uno slurry.

### 2.2.2.1 Il processo di infiltrazione

A causa della presenza degli struts vuoti nella schiuma ceramica indotti dalla tecnica di replicazione, si raggiungono delle proprietà meccaniche scarse ma la resistenza può essere incrementata modificando i parametri di processo come la viscosità dello slurry. Questo però conduce ad un aumento dello spessore degli struts e quindi ad una densità relativa della schiuma ceramica più alta, ripercuotendosi anche in una diminuzione della permeabilità poiché si forma un accumulo di materiale sottoforma di una parete sottile tra gli struts che riduce l'interconnessione tra le celle.

Un fattore limitante la resistenza meccanica dei ceramici porosi reticolati è la presenza di vuoti dalla forma triangolare all'interno degli struts che causano una concentrazione delle tensioni ai bordi; altre cause di debolezza sono anche crepe e difetti derivanti dalla scarsità del ricoprimento della schiuma polimerica con lo slurry ceramico. Molto probabilmente la rottura si genera vicino all'apice dei vuoti triangolari negli struts dove lo spessore del coating ceramico sul polimero precursore è limitato.

Una soluzione proposta da alcuni autori è quella di usare un processo di infiltrazione per riempire i pori all'interno degli struts ottenendo un aumento della resistenza meccanica. Vogt e collaboratori<sup>24</sup> hanno riempito i vuoti degli struts di una schiuma ceramica di allumina con un uno slurry dello stesso materiale utilizzando un processo di infiltrazione sotto vuoto (*figura 8*). Gli studi sperimentali hanno dimostrato un aumento delle resistenza a compressione della schiuma del 100 % a fronte di un aumento di peso di circa il 10 % mantenendo però l'elevata porosità aperta della schiuma. Lo studio ha dimostrato i benefici derivanti dall'applicazione del processo di infiltrazione per migliorare le proprietà della replica ceramica attraverso il riempimento degli struts.

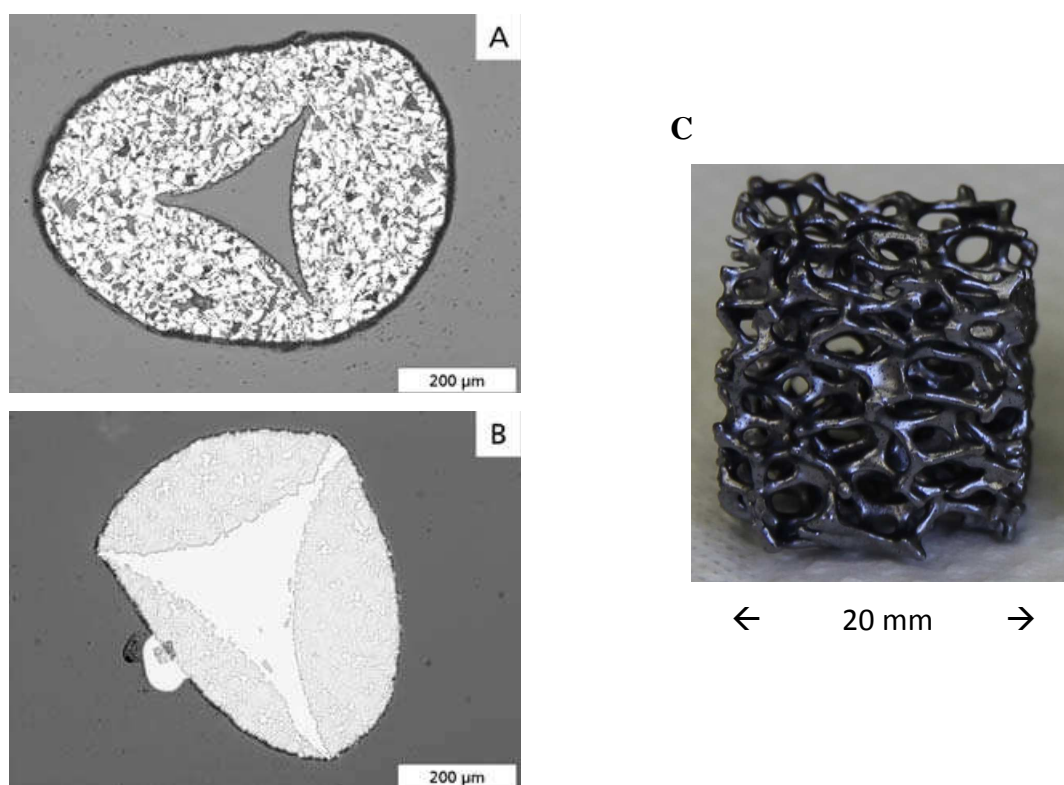


**Figura 8:** A) strut vuoto dopo la pirolisi del polimero, B) strut riempito dopo il processo di infiltrazione.

### 2.2.3 Tipologie di carburo di silicio

Per applicazioni ad alta temperatura le schiume di carburo di silicio possono essere prodotte con una sinterizzazione senza pressione (SSiC), infiltrazione di silicio reaction-bonded (SiSiC) e carburo di silicio ricristallizzato (RSiC)<sup>25</sup>. In accordo con i diversi meccanismi di sinterizzazione e tipi di legante, varie proprietà possono essere raggiunte (*tabella 1*). La struttura cellulare viene realizzata con la tecnica di replicazione.

Mentre il SSiC bulk può raggiungere il 99 % della densità teorica, la schiuma ceramica di SSiC può avere una porosità interna anche di circa il 30 %. La quantità di porosità interna del carburo di silicio ricristallizzato è ancora più alta. Sebbene l'elevata porosità sia connessa con l'ossidazione interna, una buona stabilità chimica viene raggiunta utilizzando materiali purissimi o di alta purezza come il SSiC e RSiC che sono consigliati per applicazioni ad alta temperatura. Il carburo di silicio infiltrato con silicio metallico (SiSiC) è fabbricato come un materiale denso privo di ritiro, in cui le particelle grezze iniziali sono legate attraverso la reazione di silicio metallico con carbonio in una fase secondaria di  $\beta$ -SiC. I vuoti all'interno degli struts sono riempiti con del silicio metallico che migliora le resistenza meccanica ma abbassa la resistenza alla corrosione (*figura 9*).



**Figura 9:** a sinistra sezione di uno strut di una schiuma ceramica (A) di SSiC e (B) di SiSiC. A destra in (C) schiuma di SiSiC usata nel lavoro di tesi.

Un'azienda che produce delle schiume ceramiche in SiC è la Erbicol SA svizzera<sup>26</sup>. La manifattura della schiuma ceramica è basata su di una schiuma polimerica in poliuretano usata come stampo iniziale. Il processo inizia con uno slurry contenente polvere di  $\alpha$ -SiC che viene applicato attraverso un dip coating sulla schiuma polimerica. La fase successiva è quella della pirolisi del polimero. Per migliorare la resistenza meccanica dei singoli struts del network ceramico, viene eseguita una seconda infiltrazione di polimero e pirolisi. Infine viene usata una infiltrazione di silicio fuso che reagendo con il carbonio proveniente dalla pirolisi produca una matrice di  $\beta$ -SiC che funge da legante con la polvere intermedia di  $\alpha$ -SiC. Il ceramico finale è una struttura tridimensionale isotropica di struts di SiSiC vuoti avente una elevata porosità aperta. I pori rimanenti possono essere riempiti con l'infiltrazione di silicio metallico.

### **2.3 Rivestimenti protettivi nei confronti dell'ossidazione**

Uno delle maggiori difficoltà da affrontare negli utilizzi dei ceramici avanzati e compositi a base di SiC in applicazioni strutturali è la loro durabilità ambientale. Sebbene i materiali a base di SiC possiedano una buona resistenza all'ossidazione in ambienti contenenti ossigeno e assenza di umidità, grazie alla formazione di uno strato passivante di silice, possono comunque subire processi di degradazione imputabili alla presenza di impurità (vapore d'acqua) nell'ambiente di esercizio, a trasformazioni di fase o al diverso coefficiente di espansione termica tra substrato e rivestimento.

Un settore industriale di particolare interesse per l'applicazione di questi ceramici avanzati è quello energetico<sup>27</sup>. Infatti i materiali usati per la palettatura delle turbine a gas sono principalmente le superleghe di nichel che ormai hanno raggiunto il loro limite termico di sfruttamento; per ottenere una maggiore efficienza si vuole alzare la temperatura di lavoro della macchina termica. Tuttavia per poter sostenere temperature tanto elevate si devono utilizzare materiali profondamente diversi dai metalli come ad esempio compositi a base di carburo di silicio. Comunque anche questi materiali necessitano di essere protetti dall'ambiente fortemente ossidante nel quale si trovano in esercizio potendone quindi sfruttare al meglio le straordinarie caratteristiche meccaniche ad alta temperatura. In questo senso si inseriscono i rivestimenti protettivi allo scopo di preservare dalla rottura il materiale del substrato allungandone il periodo di lavoro.

Nella selezione del materiale per la realizzazione di un rivestimento ci sono molti parametri ed aspetti da tenere in considerazione tra i quali i maggiormente importanti sono:

- la resistenza all'ossidazione e ad ambienti aggressivi garantendo una bassa permeabilità all'ossigeno;
- un coefficiente di dilatazione termica il più possibile vicino a quello del substrato per limitare l'insorgere di tensioni che potrebbero portare a rotture compromettendo l'integrità del coating;
- l'assenza di cambiamenti di fase durante i cicli termici ai quali viene sottoposto: spesso un cambiamento di questo tipo è accompagnato da variazioni volumetriche che potrebbero, come nel caso precedente, portare a rotture;
- il rivestimento deve essere chimicamente compatibile con il substrato per evitare pericolose reazioni all'interfaccia e fornire un'adeguata adesione.

### 2.3.1 Silicati di Ittrio

Nel sistema  $Y_2O_3 - SiO_2$  due composti di silicato di ittrio sono noti<sup>28</sup>: il monosilicato  $Y_2SiO_5$  e il disilicato  $Y_2Si_2O_7$  (figura 10). Il monosilicato possiede due abiti cristallini designati  $X_1$  e  $X_2$  mentre il disilicato possiede quattro differenti modificazioni designate in ordine crescente di temperatura come  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Le transizioni di fase sono a carattere ricostruttivo e le temperature di transizione sono date da Felsche.

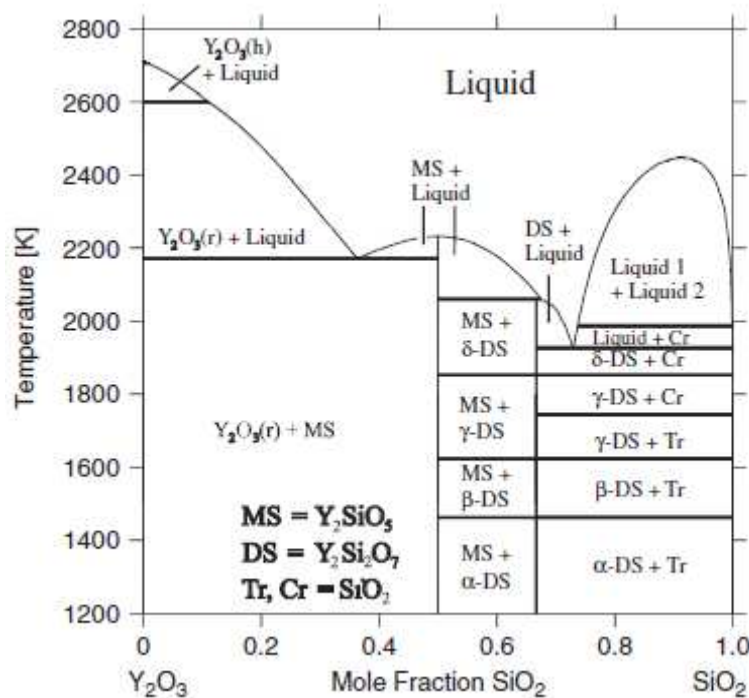


Figura 60: diagramma di stato  $Y_2O_3-SiO_2$ .

Le trasformazioni del disilicato avvengono molto lentamente, invece le modificazioni del monosilicato sono di tipo martensitico ed entrambe le strutture  $X_1$  e  $X_2$  appartengono al sistema monoclinico. La struttura cristallina di  $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$  può essere descritta come dei tetraedri di  $SiO_4$  (oppure unità di  $Si_2O_7$ ) che condividono un vertice tra di loro per poi legarsi con unità di  $YO_6$  mentre la struttura cristallina del  $Y_2SiO_5$  è caratterizzata da unità tetraedriche di  $SiO_4$  debolmente legate ad unità  $YO_6$  e  $YO_7$  (figura 11). In letteratura si trovano molteplici studi riguardanti la valutazione dei silicati di ittrio come rivestimenti protettivi contro l'ossidazione di substrati a base di SiC<sup>29-32</sup>. Le procedure sperimentali per la sintesi di tali silicati prevedono diverse tecnologie quali ad esempio il processo sol-gel, il plasma spray, la sintesi idrotermale, l'utilizzo di slurry ceramiche a base di silice e ittria. Ogni processo di produzione ha le proprie peculiarità e temperature di trattamento termico per ottenere la fase cristallina di interesse. In quest'ambito si inseriscono i polimeri preceramici utilizzati in questo lavoro per la preparazione dei silicati di ittrio. L'interesse è rivolto soprattutto alla fase  $\gamma$  del disilicato che presenta oltre a buone proprietà meccaniche anche un coefficiente di dilatazione termica molto vicino a quello del carburo di silicio (tabella 2), requisito fondamentale per garantire l'integrità dei coating<sup>33-35</sup>. Proprio quest'ultimo parametro risulta imprescindibile per avere dei test di ossidazione attendibili ed affidabili; nei diversi articoli trovati in letteratura i campioni ricoperti con un coating di disilicato di ittrio hanno mostrato una resistenza all'ossidazione nettamente migliore di quelli non ricoperti, sebbene la superficie esposta fosse in SiC con la possibilità di autoprotgersi con uno strato passivante di  $SiO_2$ .

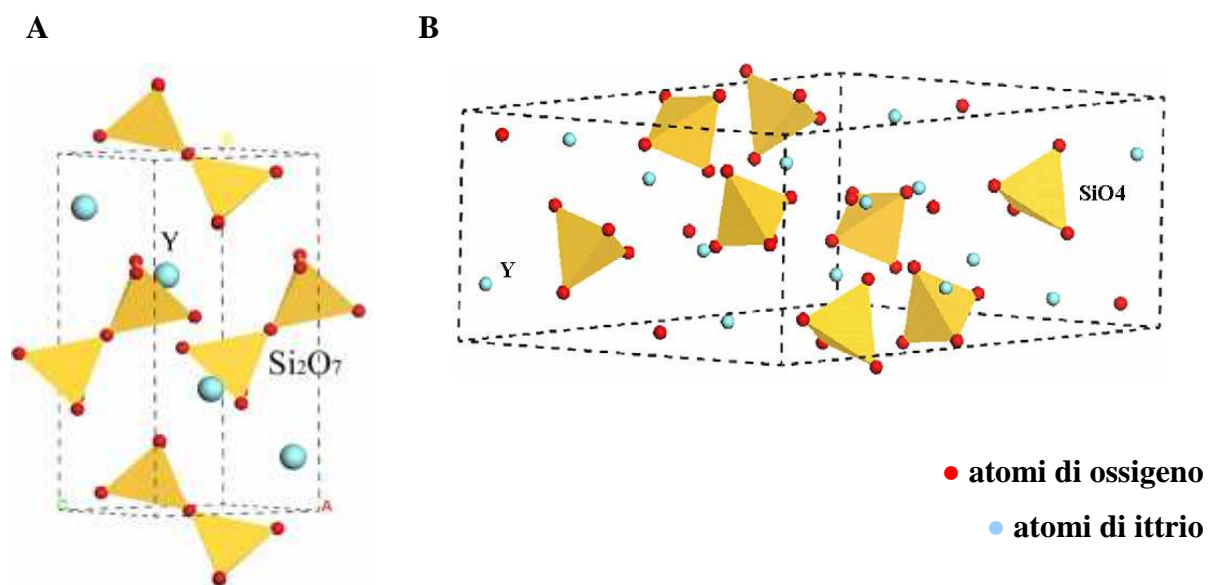


Figura 11: rappresentazione della struttura cristallina in (A) del composto  $Y_2Si_2O_7$  e in (B) del composto  $Y_2SiO_5$ .

	<b>Monosilicato di Ittrio (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)</b>	<b>Disilicato di Ittrio (γ-Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)</b>
<b>Densità [g/cm<sup>3</sup>]</b>	4,45	4,04
<b>Modulo di Young E [GPa]</b>	124	155
<b>Modulo di taglio G [GPa]</b>	47	61
<b>Indice di Poisson ν</b>	0,31	0,27
<b>Resistenza a flessione, σ<sub>b</sub> [MPa]</b>	116	135
<b>Resistenza a compressione, σ<sub>c</sub> [MPa]</b>	620	650
<b>Tenacità a frattura K<sub>IC</sub> (MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>	1,85	2,12
<b>Durezza Vickers H [GPa]</b>	5,3	6,2
<b>Coefficiente di espansione termica [K<sup>-1</sup>]</b>	3,05-8,36	3,90-4,6
<b>Conducibilità termica [W/m·K]</b>	1,4	2,4-3,4

**Tabella 2**

### 2.3.2 Silicato di Zirconio

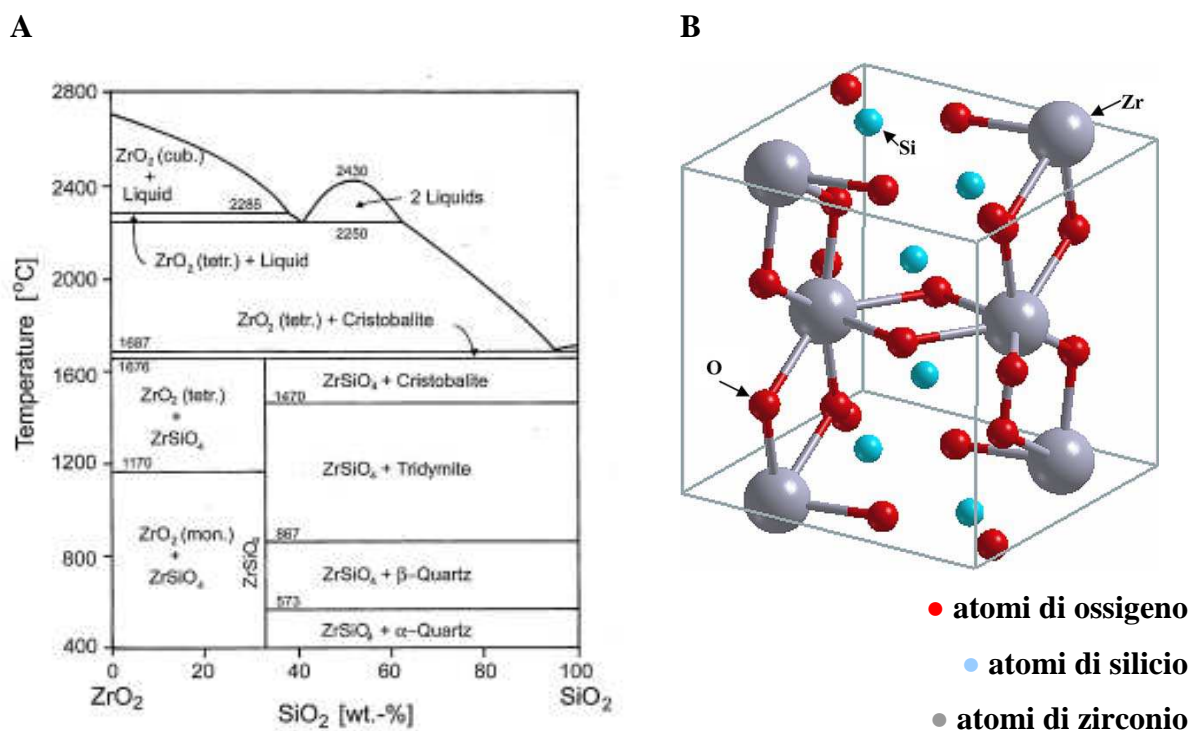
Il silicato di zirconio o zircone (ZrSiO<sub>4</sub>) è un minerale accessorio quasi sempre presente in un'ampia varietà di rocce sedimentarie, ignee e metamorfiche. L'interesse nel campo ingegneristico è rivolto alle sue proprietà fisiche come ad esempio il basso coefficiente di espansione termica ( $\alpha_{300-2000K} = 4,1-4,99 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), l'alto punto di fusione e l'eccellente stabilità chimica. Queste sue peculiarità lo rendono un materiale ceramico sfruttato soprattutto nel campo refrattario<sup>37</sup>.

In *figura 13* viene riportato il diagramma di fase ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nel quale notiamo come solo in un preciso rapporto tra i due componenti sia possibile ottenere zircone puro a temperatura ambiente. Nelle altre composizioni si assiste alla separazione di zirconia oppure di silice nelle loro diverse forme cristalline. Queste separazioni di fase possono recare grossi inconvenienti: il caso della trasformazione della zirconia dalla forma tetragonale, stabile ad alta temperatura, a quella monoclinica, passaggio che avviene attorno ai 1170 °C, è particolarmente gravoso. Infatti si tratta di una trasformazione martensitica accompagnata da un notevole aumento di volume di circa il 3 %. La variazione volumetrica causa forti criccate tanto da rendere impossibile ottenere un componente di zirconia pura e creare comunque forti tensioni all'interno dello zircone nel caso sia presente.

Un ulteriore problematica legata alla stabilità termica dello zircone<sup>38,39</sup> è la sua decomposizione ad alta temperatura secondo la reazione:







**Figura 12: (A) diagramma di fase  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ; (B) rappresentazione schematica della struttura cristallina del composto  $\text{ZrSiO}_4$ .**

Questa decomposizione che avviene attorno ai  $1675^{\circ}\text{C}$  limita i suoi utilizzi come materiale refrattario.

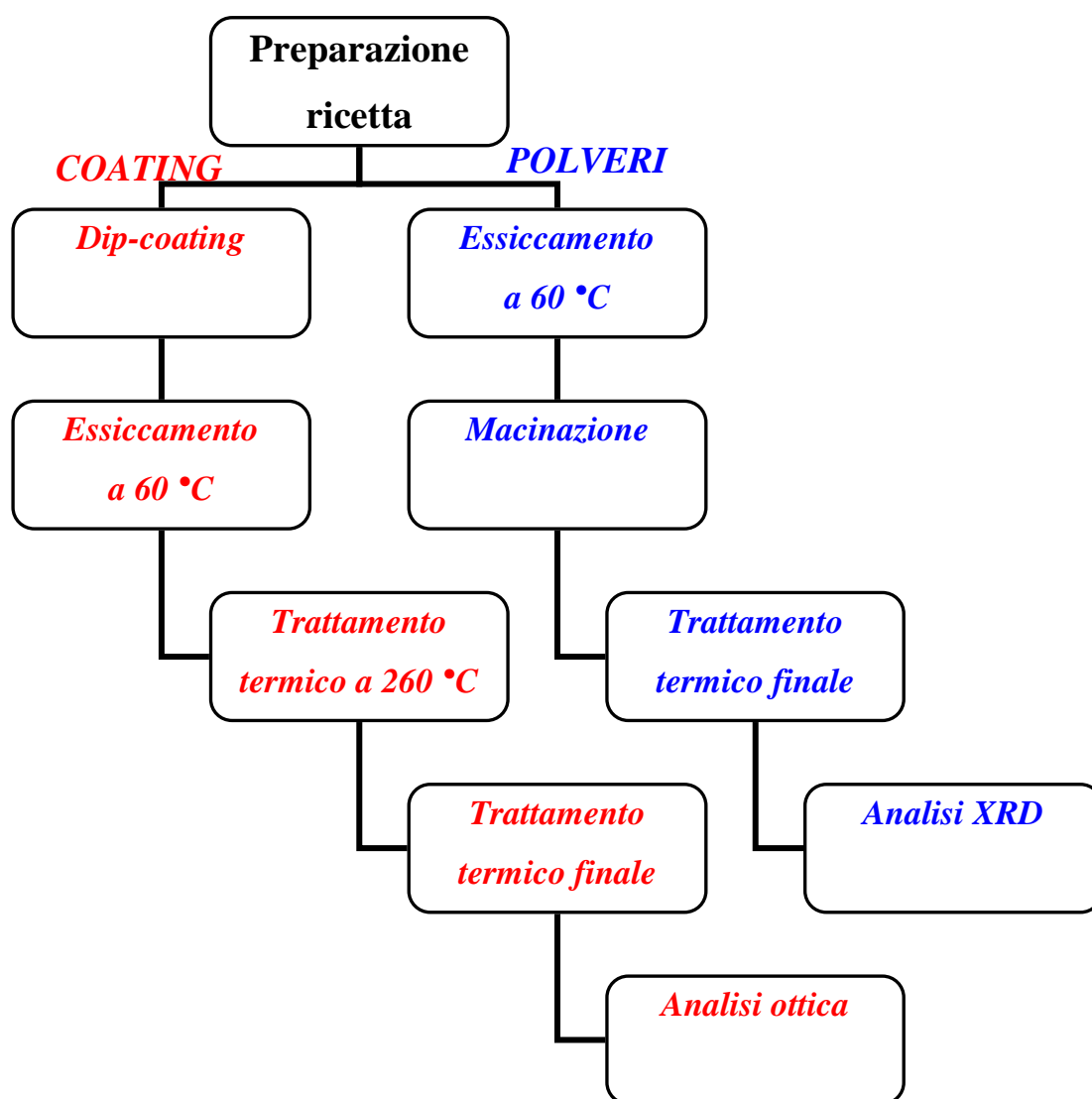
La struttura cristallina dello zirconio comprende un arrangiamento di tetraedri di  $\text{SiO}_4^{-4}$  e dodecaedri di  $\text{ZrO}_8^{-12}$  (figura 13). Il silicato di zirconio appartiene al sistema tetragonale a corpo centrato con 12 atomi per cella unitaria. Il gruppo spaziale è  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$ ) e la cella unitaria contiene quattro gruppi  $\text{SiO}_4^{-4}$  e altrettanti gruppi  $\text{ZrO}_8^{-12}$ .

I processi sperimentali di preparazione dello zirconio seguono percorsi quali il metodo sol-gel o la sinterizzazione di polveri di  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  dopo macinazione e pressatura a freddo<sup>39</sup>, mentre in molti altri casi si preferisce usare la polvere minerale. Uno studio<sup>40</sup> sullo zirconio come barriera ambientale e termica ha fornito risultati positivi in atmosfere di aria e temperature di  $1000$ - $1400^{\circ}\text{C}$ ; ulteriori studi si rendono necessari per confermare la validità dello zirconio come barriera ambientale. In tale senso si inserisce la scelta di testare questo materiale nel presente lavoro.

# Capitolo 3

## Procedure sperimentali

In questa seconda parte si descriveranno le procedure sperimentali al fine di rendere più chiari e comprensibili i risultati esposti nell'omonima sezione. Di seguito viene riportato uno schema generale riguardante l'ottenimento di polveri ceramiche e di rivestimenti superficiali su schiume di Si-SiC. Il diagramma prevede come punto in comune la preparazione di una sospensione(ricetta) mentre poi si divide in due percorsi principali: il primo a sinistra è inerente al ricoprimento delle schiume mentre quello a destra è inerente all'ottenimento di polveri ceramiche.



### 3.1 Descrizione delle ricette

Lo scopo di questo lavoro è quello di ottenere dei ricoprimenti che fungano da barriera contro l'ossidazione del carburo di silicio. Tuttavia la fase iniziale della sperimentazione ha riguardato la messa a punto di una sospensione stabile e di un trattamento termico tali da garantire la formazione della fase cristallina desiderata (vedi capitolo 4).

#### 3.1.1 Disilicato di ittrio

##### 3.1.1.1 Dispersioni base

Il primo ad essere stato indagato è il disilicato di ittrio ( $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ). I materiali usati per la preparazione sono i seguenti:

- polimero Silres MK<sup>41</sup>
- polimero Silres H62 C<sup>42</sup>
- nanoparticelle di ittria della Inframat<sup>®</sup> Advanced Material, purezza del 99,95 %
- mullite Symulox M72, 3-5  $\mu\text{m}$
- caolino lavato (Carlo Erba)
- solvente isopropanolo

La procedura di preparazione generale è la seguente:

- dispersione in isopropanolo del polimero mentre il solvente si trova in agitazione da ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- aggiunta delle nanoparticelle di ittria mentre la sospensione è in agitazione tramite ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- agitazione meccanica per i successivi utilizzi (vedi schema all'inizio del capitolo 3).

Le prime tre ricette testate sono riportate rispettivamente in *tabella 3*.

	<b>Ricetta 1</b>	<b>Ricetta 2</b>	<b>Ricetta 3</b>
Polimero MK [g]	1,98	2,97	3,96
Nanoparticelle di $\text{Y}_2\text{O}_3$ [g]	3,13	4,70	6,26
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50	50

**Tabella 3**

Il calcolo delle quantità dei reagenti è avvenuto prendendo come riferimento il composto chimico, oggetto della ricerca,  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ; considerando i pesi molecolari della silice pari a 60 g/mol e della ittria pari a 226 g/mol, la resa in silice del polimero MK pari a 84 % e supponendo di voler ottenere 5 g di silice (viene presa in considerazione questa ipotesi in quanto si vuole lavorare con una concentrazione della soluzione inferiore al 10 % utilizzando una quantità di solvente pari a 50 cc di isopropanolo. Queste quantità sono dettate dalla necessità di avere una sospensione con una viscosità sufficiente a non causare la precipitazione delle particelle solide e allo stesso tempo abbastanza fluida da consentirne il facile lavoro ed inoltre che permetta l'ottenimento dopo trattamento termico di una quantità di polvere adeguata alle caratterizzazioni) dalla trasformazione del silicone si sono potuti svolgere i seguenti calcoli:

$$\frac{2 * PM_{\text{SiO}_2}}{PM_{\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7}} = \frac{2 * 60 \text{ g/mol}}{2 * 60 \text{ g/mol} + 226 \text{ g/mol}} = \frac{120 \text{ g/mol}}{346 \text{ g/mol}} = 0,347 \quad [8]$$

$$\frac{PM_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{PM_{\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7}} = \frac{226 \text{ g/mol}}{2 * 60 \text{ g/mol} + 226 \text{ g/mol}} = \frac{226 \text{ g/mol}}{346 \text{ g/mol}} = 0,653 \quad [9]$$

dove  $n_{\text{SiO}_2}$  sono le moli di silice,  $n_{\text{Y}_2\text{O}_3}$  sono le moli di ittria, PM il peso molecolare con i relativi pedici indicanti la sostanza di riferimento (esempio:  $PM_{\text{SiO}_2}$  si legge come peso molecolare relativo alla silice). Impostando una semplice proporzione è quindi possibile calcolare la quantità di ittria necessaria per formare il disilicato ricordando che la condizione di partenza sopra riportata è quella di supporre 5g di silice:

$$0,653 : x = 0,347 : 5 \quad [10]$$

Risolvendo per l'incognita x si ottiene:

$$x = \frac{0,653}{0,347} * 5 \text{ g} = 9,4 \text{ g} \quad [11]$$

Si trova la quantità di ittria. Conoscendo la resa in silice del materiale siliconico di partenza è quindi possibile calcolare facilmente la quantità di polimero MK necessaria:

$$m_{Silicone} = \frac{5g}{0,84} = 5,95g \quad [12]$$

Dividendo per un fattore 3 la massa di silicone data dall'equazione [12] e quella della ittria data dall'equazione [11] si ottiene la ricetta 1 mentre le ricette 2 e 3 (*tabella 3*) sono ottenute a partire dalla ricetta 1 moltiplicando le quantità di polimero e di nanoparticelle di ittria per un fattore 1,5 per la ricetta 2 e per un fattore 2 per la ricetta 3.

Oltre al polimero MK si è usato il polimero H62 C che presenta una resa in silice pari al 58 %. Di seguito in *tabella 4* sono riportate le prime tre ricette testate con il polimero H62 C.

	<b>Ricetta 20</b>	<b>Ricetta 21</b>	<b>Ricetta 22</b>
Polimero H62 C [g]	2,87	4,31	5,74
Nanoparticelle di Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	3,13	4,70	6,26
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50	50

**Tabella 4**

Le equazioni per il calcolo delle quantità sono le stesse riportate dalla [1] alla [5] mentre variando la resa in silice dal polimero MK al polimero H62 C la quantità di seguito calcolata è maggiore:

$$m_{Silicone} = \frac{5g}{0,58} = 8,60g \quad [13]$$

Dividendo per un fattore 3 la massa di silicone data dall'equazione [13] e quella della ittria data dall'equazione [11] si ottiene la ricetta 20 mentre, anche in questo caso, le ricette 21 e 22 (*tabella 4*) sono ottenute a partire dalla ricetta 20 moltiplicando le quantità di polimero e di nanoparticelle di ittria per un fattore 1,5 per la ricetta 21 e per un fattore 2 per la ricetta 22.

### **3.1.1.2 Dispersioni con aggiunta di caolino**

Un'ulteriore modifica delle ricette è avvenuta con l'introduzione del caolino lavato. Inoltre la procedura di preparazione generale riportata ad inizio di questo paragrafo subisce una piccola modifica come di seguito descritto:

- dispersione in isopropanolo del polimero mentre il solvente si trova in agitazione da ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- aggiunta del caolino lavato mentre la soluzione si trova in agitazione tramite ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- aggiunta delle nanoparticelle di ittria mentre la sospensione è in agitazione tramite ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- agitazione tramite ancoretta magnetica per i successivi utilizzi (vedi schema all'inizio del capitolo 3).

Di seguito in *tabella 5* sono riportate le ricette 4, 5, 6 preparate con il polimero MK.

	<b>Ricetta 4</b>	<b>Ricetta 5</b>	<b>Ricetta 6</b>
Polimero MK [g]	2	3	4
Nanoparticelle di Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	3,28	4,92	6,56
Caolino Lavato [g]	0,2	0,3	0,4
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50	50

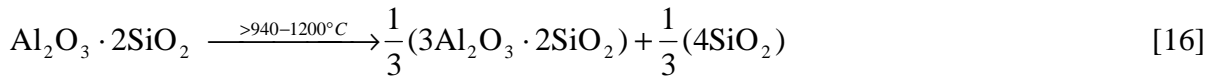
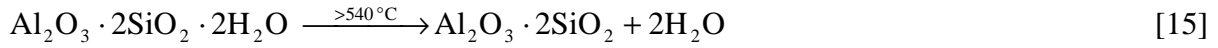
**Tabella 5**

Nelle ricette riportate in *tabella 5* è stata calcolata una quantità di caolino pari al 10 % rispetto al polimero MK. Inoltre durante i trattamenti termici (*vedi paragrafo: trattamenti termici*) avviene la trasformazione ad una temperatura maggiore di 550 °C del caolino in metacaolino per poi ulteriormente iniziare a trasformarsi sopra i 920-940 °C principalmente in mullite e silice amorfa concludendo la trasformazione in mullite e cristobalite sopra i 1200 °C<sup>43, 44</sup>. La silice che viene introdotta dalla trasformazione del caolino verrà chiamata silice secondaria mentre la silice che deriva dalla decomposizione del silicone verrà chiamata silice primaria.

Con l'introduzione del caolino si rende quindi necessario valutare nuovamente la quantità di ittria tenendo in considerazione sia la silice primaria sia la silice secondaria. La formula del caolino è  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ed il suo peso molecolare può essere determinato sommando i contributi dei singoli costituenti moltiplicati per il loro coefficiente stechiometrico. I pesi molecolari dell'allumina, della silice e dell'acqua sono:  $\text{PM}_{\text{Allumina}} = 102 \text{ g/mol}$ ,  $\text{PM}_{\text{Silice}} = 60 \text{ g/mol}$  e  $\text{PM}_{\text{Acqua}} = 18 \text{ g/mol}$ ; dai quali si ottiene:

$$PM_{Caolino} = PM_{Allumina} + 2 * PM_{Silice} + 2 * PM_{Acqua} = 102 + 2 * 60 + 2 * 18 = 258 g / mol \quad [14]$$

Al riscaldamento come sopra descritto avvengono le seguenti trasformazioni:



Il peso molecolare del metacaolino è pari a  $PM_{Metacaolino} = 222 \text{ g/mol}$  mentre quello della mullite è pari a  $PM_{Mullite} = 426 \text{ g/mol}$ . Anche in questo frangente si è resa necessaria una scelta arbitraria sulla quantità di polimero: sono stati scelti 2g di silicone approssimando il valore di 1,98g dato dalla ricetta 1. La quantità di caolino da introdurre è pari al 10 % della quantità di silicone ovvero 0,2 g. Con questi dati di partenza si sono calcolate le quantità relative alla ricetta 4:

$$m_{Metacaolino} = \frac{PM_{Metacaolino}}{PM_{Caolino}} * m_{Caolino} = \frac{222 g / mol}{258 g / mol} * 0,2 g = 0,172 g \quad [17]$$

$$m_{Mullite} = \frac{PM_{Mullite}}{PM_{Mullite} + 4 * PM_{Silice}} * m_{Metacaolino} = \frac{426 g / mol}{426 g / mol + 240 g / mol} * 0,172 g = 0,110 g \quad [18]$$

$$m_{Silice\_SECONDARIA} = \frac{4 * PM_{Silice}}{PM_{Mullite} + 4 * PM_{Silice}} * m_{Metacaolino} = \frac{240 g / mol}{426 g / mol + 240 g / mol} * 0,172 g = 0,062 g$$

[19]

$$m_{Silice\_PRIMARIA} = m_{Silicone} * 0,84 = 2 g * 0,84 = 1,68 g \quad [20]$$

$$m_{TOTALE\_SILICE} = m_{Silice\_PRIMARIA} + m_{Silice\_SECONDARIA} = 0,062 g + 1,68 g = 1,742 g \quad [21]$$

Analogamente alle equazioni [10] e [11]:

$$m_{Yttria} = \frac{0,653}{0,347} * m_{TOTALE\_SILICE} = 1,882 * 1,742 = 3,28g \quad [22]$$

Riassumendo otteniamo 2g di silicone, 3,28g di nanoparticelle di ittria e 0,20g di caolino come riportato in *tabella 5*. Le ricette 5 e 6 sono ottenute a partire dalla ricetta 4 moltiplicando le quantità di polimero e di nanoparticelle di ittria per un fattore 1,5 per la ricetta 5 e per un fattore 2 per la ricetta 6 come riportato in *tabella 5*.

Oltre al polimero MK si è usato il polimero H62 C. Di seguito in *tabella 6* sono riportate le ricette 23, 24, 25 con l'aggiunta del 10 % di caolino rispetto alla quantità di silicone.

	<b>Ricetta 23</b>	<b>Ricetta 24</b>	<b>Ricetta 25</b>
Polimero H62 C [g]	2,87	4,305	5,74
Nanoparticelle di Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	3,30	4,95	6,60
Caolino Lavato [g]	0,287	0,4305	0,574
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50	50

**Tabella 6**

Il procedimento per il calcolo della silice secondaria e della ittria segue le equazioni dalla [11] alla [16] con l'accortezza di sostituire ai 2g di polimero MK i 2,87g di polimero H62 C e di conseguenza la quantità di caolino passa da 0,2g ai 0,287g; inoltre bisogna anche sostituire la resa in silice del polimero MK di 0,84 con quella del polimero H62 C di 0,58. I risultati sono quindi riassunti in *tabella 6*. Inoltre le ricette 24 e 25 sono ottenute a partire dalla ricetta 23 moltiplicando le quantità di polimero e di nanoparticelle di ittria per un fattore 1,5 per la ricetta 21 e per un fattore 2 per la ricetta 22 (*tabella 6*).

Cambiando la percentuale di caolino dal 10 % al 20 % rispetto al polimero si sono ottenute le ricette 7, 8, 9 riportate in *tabella 7*.

	<b>Ricetta 7</b>	<b>Ricetta 8</b>	<b>Ricetta 9</b>
Polimero MK [g]	2	3	4
Nanoparticelle di Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	3,4	5,1	6,80
Caolino Lavato [g]	0,4	0,6	0,8
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50	50

**Tabella 7**



Il processo di calcolo segue le equazioni [17] – [22] sostituendo la quantità di caolino da 0,2g a 0,4g. La ricetta 8 e la ricetta 9 sono ottenute moltiplicando la ricetta 7 rispettivamente per un fattore 1,5 e per un fattore 2.

Allo stesso modo passando dal polimero MK al polimero H62 C mantenendo il passaggio dal 10 % al 20 % di caolino rispetto al polimero si sono ottenute le ricette 26, 27, 28 riportate in tabella 8.

	<b>Ricetta 26</b>	<b>Ricetta 27</b>	<b>Ricetta 28</b>
Polimero H62 C [g]	2,87	4,305	5,74
Nanoparticelle di Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	3,473	5,205	6,946
Caolino Lavato [g]	0,574	0,861	1,148
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50	50

**Tabella 8**

Come illustrato in precedenza il metodo di calcolo segue le equazioni [17] – [22] sostituendo i parametri relativi al polimero H62 C e al 20 % di caolino. Inoltre moltiplicando per un fattore 1,5 e per un fattore 2 la ricetta 26 si sono ottenute rispettivamente le ricette 27 e 28.

### **3.1.1.3 Dispersioni con aggiunta di mullite**

Un'ulteriore aggiunta è avvenuta con l'introduzione di un filler passivo qual è la mullite. Inoltre la procedura di preparazione generale riportata ad inizio di questo paragrafo subisce un'altra piccola modifica come di seguito descritto:

- dispersione in isopropanolo del polimero mentre il solvente si trova in agitazione da ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- aggiunta del caolino lavato mentre la soluzione si trova in agitazione tramite ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- aggiunta delle nanoparticelle di ittria mentre la sospensione è in agitazione tramite ancoretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;
- aggiunta della mullite come filler passivo mentre la sospensione è in agitazione;
- sonicazione per 3 minuti;

- agitazione tramite ancorotta magnetica per i successivi utilizzi (vedi schema all'inizio del capitolo 3).

La quantità è stata calcolata in un 30 %, 50 % e 70 % rispetto alla quantità di silicato. In *tabella 9* sono riportate le ricette 10 e 11 con un contenuto di mullite pari al 30 %.

	<b>Ricetta 10</b>	<b>Ricetta 11</b>
Polimero MK [g]	4	4
Nanoparticelle di $Y_2O_3$ [g]	6,56	6,80
Caolino Lavato [g]	0,4	0,80
Mullite [g]	3,02	3,12
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50

**Tabella 9**

Nella ricetta 10 c'è una quantità di caolino pari al 10 % rispetto al polimero MK mentre nella ricetta 11 ce n'è una quantità pari al 20 %. È stata scelta la mullite perché oltre alla sua stabilità termica possiede un coefficiente di espansione termica molto vicino a quello del substrato in SiC ( $CTE_{SiC} = 4,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ,  $CTE_{mullite} = 5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ).

Per calcolare la quantità di mullite da aggiungere si considera una ricetta di riferimento dalla quale si calcola la massa di silice totale e la mullite proveniente dal caolino; si somma la silice totale alla ittria ed il risultato va moltiplicato per la percentuale di mullite che si vuole aggiungere. Di seguito viene riportato un esempio relativo alla ricetta 10: si considera come ricetta di riferimento la ricetta 6 dalla quale si calcola la silice primaria e quella secondaria seguendo le equazioni [20] e [19]; sommando i due risultati si ottiene la silice totale come indicato dall'equazione [21]; infine si somma la silice totale alla ittria per poi calcolare la mullite in aggiunta:

$$m_{TOTALE} = m_{SILICE\_TOTALE} + m_{Yttria} = 3,484g + 6,56g = 10,044g \quad [23]$$

$$m_{Mullite} = 0,3 * m_{TOTALE} = 0,3 * 10,044g = 3,02g \quad [24]$$

L'ipotesi che sta alla base del calcolo appena svolto consiste nel considerare la completa trasformazione dei reagenti della ricetta in un unico prodotto finale ovvero il disilicato di ittrio. Risulta fondamentale ricordare che dalla trasformazione del caolino si ottiene una certa

quantità di mullite, secondo l'equazione [18], la quale è stata debitamente epurata dal procedimento di calcolo della mullite da aggiungere come filler passivo.

Nello stesso modo si è calcolata la ricetta 11 che utilizza come riferimento la ricetta 9 nella quale vi è un contenuto di caolino pari al 20 % rispetto al polimero.

In *tabella 10* sono riportate le ricette 12 e 13 con un contenuto di mullite come filler passivo pari al 50 % rispetto al silicato.

	<b>Ricetta 12</b>	<b>Ricetta 13</b>
Polimero MK [g]	4	4
Nanoparticelle di $Y_2O_3$ [g]	6,56	6,80
Caolino Lavato [g]	0,4	0,80
Mullite [g]	5,02	5,20
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50

**Tabella 10**

Nella ricetta 12 vi è un contenuto di caolino pari al 10 % mentre nella ricetta 13 pari al 20 % in entrambi i casi rispetto al polimero MK. Lo schema seguito per il calcolo delle quantità di mullite come filler passivo è lo stesso usato in precedenza nel calcolo delle ricette 10 e 11.

Infine in *tabella 23* e in *tabella 24* sono riportate le ricette 14bis e 14 con un contenuto di mullite come filler passivo pari al 70 % rispetto al silicato.

	<b>Ricetta 14bis</b>	<b>Ricetta 14</b>
Polimero MK [g]	4	4
Nanoparticelle di $Y_2O_3$ [g]	6,56	6,80
Caolino Lavato [g]	0,4	0,8
Mullite [g]	7,03	7,28
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50

**Tabella 11**

Nella ricetta 14bis vi è un contenuto di caolino pari al 10 % mentre nella ricetta 13 pari al 20 % in entrambi i casi rispetto al polimero MK. Lo schema seguito per il calcolo delle quantità di mullite come filler passivo è lo stesso usato in precedenza nel calcolo delle ricette 10 e 11.

Un'ulteriore elaborazione della percentuale di mullite come filler passivo è data dalle seguenti equazioni in cui viene considerato un rapporto tra masse:

$$\%mullite_{totale} = \frac{m_{mullite\_aggiunta} + m_{mullite\_da\_caolino}}{m_{mullite\_aggiunta} + m_{mullite\_da\_caolino} + m_{TOTALE}} \quad [25]$$

$$\%mullite_{totale\_aggiunta} = \frac{m_{mullite\_aggiunta}}{m_{mullite\_aggiunta} + m_{mullite\_da\_caolino} + m_{TOTALE}} \quad [26]$$

dove la  $m_{TOTALE}$  è data dall'equazione [23]. I risultati per le ricette 10-14 sono riassunti nella *tabella 12*.

	<b>%mullite<sub>totale</sub></b>	<b>%mullite<sub>totale_aggiunta</sub></b>
<b>Ricetta 10</b>	24,39	22,73
<b>Ricetta 11</b>	25,49	22,34
<b>Ricetta 12</b>	34,29	32,85
<b>Ricetta 13</b>	35,16	32,42
<b>Ricetta 14bis</b>	41,92	40,65
<b>Ricetta 14</b>	42,59	40,16

**Tabella 32**

### 3.1.2 Silicato di zirconio

Il secondo materiale oggetto della ricerca è lo zirconio ( $ZrSiO_4$ ). I materiali usati per la preparazione sono i seguenti:

- polimero Silres MK<sup>41</sup>
- polimero Silres H62C<sup>42</sup>
- nanoparicelle di zirconia ( $ZrO_2$ ) Evonik Degussa (Aerosil)
- polvere minerale di zirconio
- nanoparticelle di titania Degussa P90
- caolino lavato (Carlo Erba)
- solvente isopropanolo

La procedura di preparazione generale è la seguente:

- dispersione in isopropanolo del polimero mentre il solvente si trova in agitazione da ancorretta magnetica;
- sonicazione per 3 minuti;

- aggiunta, mentre la sospensione è in agitazione tramite ancorotta magnetica, in sequenza di caolino, nanoparticelle di zirconia, polvere minerale di zirconio e nanoparticelle di titanio intervallati l'uno dall'altro da 3 minuti di sonicazione;
- agitazione meccanica per i successivi utilizzi (vedi schema all'inizio del capitolo 3).

Le ricette utilizzate per la preparazione dello zirconio sono riportate in *tabella 13*.

	<b>Ricetta 15</b>	<b>Ricetta 16</b>	<b>Ricetta 17</b>
Polimero MK [g]	4	4	2
Polimero H62 C [g]	/	/	2,90
Nanoparticelle di ZrO <sub>2</sub> [g]	7,40	6,66	6,76
Caolino Lavato [g]	0,80	0,8	0,98
Zirconio (polvere minerale) [g]	7,70	7,18	7,30
Titanio [g]	0,22	0,48	0,48
Solvente: isopropanolo [cc]	50	50	50

**Tabella 13**

Per il calcolo delle quantità dei reagenti della ricetta 15 si è preso come riferimento la ricetta 7 (*tabella 7*) della quale si sono tenute le masse di polimero (2g) e di caolino (0,4g) come dati di partenza. Conoscendo la resa in silice del polimero pari a 0,84 attraverso la [14] si è calcolata la quantità di silice primaria; inoltre conoscendo le trasformazioni del caolino a seguito del riscaldamento attraverso la [19] si è trovata la silice secondaria; sommando i due contributi si trova la silice totale:

$$m_{TOTALE\_SILICE} = m_{Silice\_PRIMARIA} + m_{Silice\_SECONDARIA} = 1,68g + 0,124g = 1,804g \quad [27]$$

Adesso conoscendo i pesi molecolari della zirconia pari a 123,22 g/mol, della silice pari 60 g/mol e dello zirconio pari a 183,22 g/mol si possono calcolare i seguenti rapporti:

$$\frac{PM_{SiO_2}}{PM_{ZrSiO_4}} = \frac{60g/mol}{60g/mol + 123,22g/mol} = \frac{60g/mol}{183,22g/mol} = 0,3275 \quad [28]$$

$$\frac{PM_{ZrO_2}}{PM_{ZrSiO_4}} = \frac{123,22g/mol}{60g/mol + 123,22g/mol} = \frac{123,22g/mol}{183,22g/mol} = 0,6725 \quad [29]$$

ed impostando una semplice proporzione:

$$0,6725 : m_{ZrO_2} = 0,3275 : m_{TOTALE\_SILICE} \quad [30]$$

si ottiene:

$$m_{ZrO_2} = \frac{0,6725 * m_{SILICE\_TOTALE}}{0,3275} = \frac{0,6725 * 1,804 g}{0,3275} = 3,70 g \quad [31]$$

Inoltre nella ricetta 15 è stato introdotto un filler passivo: polvere minerale di zirconio. La quantità di tale riempitivo è stata calcolata in un 70 % rispetto allo zirconio che si forma dalla reazione tra silice totale e nanoparticelle di zirconio. Si considera quindi una massa totale costituita dalla silice totale e dalle nanoparticelle di zirconio:

$$m_{TOTALE} = m_{SILICE\_TOTALE} + m_{ZrO_2} = 1,804 g + 3,70 g = 5,504 g \quad [32]$$

dalla quale moltiplicando per 0,7 si ottiene la quantità di filler passivo.

$$m_{Zirconio} = 0,7 * m_{TOTALE} = 0,7 * 5,504 g = 3,85 g \quad [33]$$

Una novità dal punto di vista della composizione è l'introduzione di titanio con funzione di accelerare e aumentare la resa della reazione di formazione dello zirconio. Dunque nella ricetta 15 si è introdotto un 2 % di titanio rispetto allo zirconio che si forma dalla reazione tra silice totale e nanoparticelle di zirconio.

$$m_{Ti\ tan\ ia} = 0,02 * m_{TOTALE} = 0,02 * 5,504 g = 0,11 g \quad [34]$$

Riassumendo la ricetta 15 contiene un 70 % di polvere minerale di zirconio, un 20 % di caolino ed un 2 % di titanio. Le quantità riportate in *tabella 13* sono moltiplicate per un fattore 2 rispetto a quelle calcolate nelle equazioni [31], [33] e [34] oltre ai dati iniziali.

Il percorso per il calcolo delle quantità della ricetta 16 segue le impostazioni iniziali della ricetta 15 e le equazioni dalla [27] alla [31] mentre poi si discosta considerando un 10 % di moli di titania in sostituzione delle nanoparticelle di zirconia anziché avere un semplice 2 % di titania calcolato sullo zircone formato dalla reazione tra silice e zirconia. La relazione tra la massa delle nanoparticelle di zirconia e la quantità di titania si può riassumere come segue:

$$m_{Ti\ tan\ ia} = 0,1 * m_{ZrO_2} * \frac{PM_{Ti\ tan\ ia}}{PM_{ZrO_2}} = 0,1 * 3,70g * \frac{79,865g}{123,22g} = 0,24g \quad [35]$$

mentre la quantità di zirconia diviene:

$$m_{ZrO_2} = 0,9 * 3,70g = 3,33g \quad [36]$$

Di conseguenza applicando le equazioni [32] e [33] si può calcolare la massa totale che darà la formazione dello zircone e la quantità di polvere minerale di zircone come filler passivo. Moltiplicando i risultati per un fattore 2 si ottengono i valori riportati in *tabella 13*.

Un ulteriore cambiamento è stato introdotto con la ricetta 17: la ricetta a cui fare riferimento è la ricetta 16 della quale viene mantenuta la stessa quantità di silice primaria. Nella nuova ricetta la variazione consiste nel considerare un 50 % di silice primaria derivante dal polimero MK ed un altro 50 % derivante da polimero H62 C. I due polimeri avendo una diversa resa daranno un diverso apporto in termini di massa:

$$m_{Silice\_PRIMARIA} = m_{Silicone} * 0,84 = 4g * 0,84 = 3,36g \quad [37]$$

da cui

$$m_{Polimero\_MK} = \frac{m_{Silice\_PRIMARIA}}{2 * 0,84} = \frac{3,36g}{2 * 0,84} = 2g \quad [38]$$

$$m_{Polimero\_H62\_C} = \frac{m_{Silice\_PRIMARIA}}{2 * 0,58} = \frac{3,36g}{2 * 0,58} = 2,90g \quad [39]$$

Ricalcolando la massa di caolino considerando un 20 % rispetto al polimero si ottiene:

$$m_{Caolino} = 0,20 * m_{Polimero\_MK} + 0,20 * m_{Polimero\_H62\_C} = 0,20 * 2g + 0,20 * 2,90g = 0,98g \quad [40]$$

Il restante procedimento di calcolo segue, come già illustrato più volte, le equazioni [17] – [19] per la silice secondaria, la [21] per la silice totale, le [35], [36] per la titania e la zirconia e le [32], [33] per la polvere minerale di zircone. I dati sono quindi riassunti in *tabella 13*.

### 3.2 Trattamenti termici

I trattamenti termici sono stati fondamentali nel lavoro svolto perché hanno permesso la trasformazione della sospensione (ricetta) in un materiale ceramico. Sono stati seguiti due percorsi che hanno condotto rispettivamente ad ottenere una polvere ceramica oppure un coating ceramico.

#### 3.2.1 Polveri

Il sentiero seguito per la preparazione di una polvere ceramica ha previsto i seguenti step:

- preparazione della ricetta (*vedi paragrafo 3.1*);
- essiccamento della ricetta in stufa a 60 °C fino alla completa asciugatura;
- macinazione manuale del residuo essiccato;
- trattamento termico in forno (*vedi tabella 14* in cui T. T. = trattamento termico).

In tutti i trattamenti termici terminata la fase di mantenimento in temperatura, si spegne il forno ed il raffreddamento prosegue senza seguire alcuna precisa rampa di discesa fino ad una temperatura di 100–200 °C tale da permetterne l’apertura.

Il trattamento termico 5 in *tabella 14* indica un doppio ciclo: il primo si svolge ad una temperatura di 1250 °C raggiunta con una velocità di 2 °C/min e tempo di mantenimento a 1250 °C pari ad 1 ora per concludersi quando la temperatura è scesa tra i 100-200 °C.

	Temperatura (°C)	Tempo di mantenimento (ore)	Velocità di salita (°C/min)
<b>T.T. 1</b>	1350	1	10
<b>T.T. 2</b>	1350	1	5
<b>T.T. 3</b>	1350	1	2
<b>T.T. 4</b>	1250	1	2
<b>T.T. 5</b>	1250+1350	1+1	2

**Tabella 14**



Terminato il primo ciclo si inizia il secondo nel quale la temperatura è di 1350 °C raggiunta con una velocità di 2°C/min con un tempo di mantenimento a 1350 °C pari ad 1 ora; anche in questo caso il trattamento si conclude quando la temperatura è scesa tra i 100-200 °C. Va inoltre ricordato che tutte le ricette contenenti il polimero H62 C dopo essiccamento necessitano di un passaggio in forno a 200 ° C per almeno 1 ora al termine del quale si può passare alla fase di macinazione.

### 3.2.2 Coating

Il percorso intrapreso per la preparazione dei coating si riassume nei seguenti step:

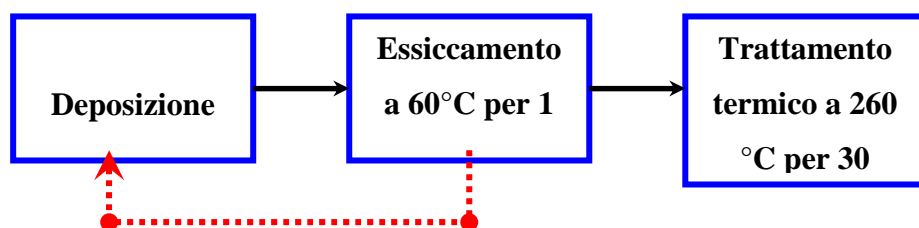
- preparazione dei campioni: rottura in più pezzi di un'unica schiuma intera di carburo di silicio con l'ausilio di attrezzi meccanici;
- deposizione del ricoprimento tramite dip-coating manuale;
- trattamenti termici.

La deposizione tramite dip-coating manuale si è resa necessaria per la tipologia dei campioni: infatti le schiume utilizzate male si prestano ad essere completamente ricoperte con una tecnica ordinaria di immersione. Inoltre l'esperienza maturata nel corso dei lavori ha condotto ad un'evoluzione delle modalità di deposizione:

- semplice immersione manuale seguita da estrazione del pezzo;
- immersione manuale ed estrazione del campione cercando di movimentare il pezzo allo scopo di far scivolare via l'eccesso di soluzione;
- immersione manuale, estrazione del campione e soffiaggio di aria compressa con movimentazione del pezzo.

In tutti i casi si è avuto cura che la ricetta prima d'essere utilizzata fosse una sospensione stabile; per questo, ricette preparate il giorno prima del loro utilizzo, subivano una agitazione meccanica tramite ancorretta magnetica seguita da una sonicazione per 3 minuti ed un'ulteriore agitazione meccanica. La sequenza veniva ripetuta nel caso la sospensione presentasse ancora dei precipitati. La sospensione è mantenuta in agitazione fino al momento in cui si procede con l'immersione: qualche istante prima di immergere il campione si arresta l'agitazione meccanica, si aspetta che la soluzione sia ferma e quindi si procede ad intingere il pezzo di SiC. Seguono l'estrazione e la fase di soffiaggio. La preparazione dei campioni ha seguito uno degli schemi generali riportati in *figura 13*.

### SCHEMA N° 1



### SCHEMA N° 2: quattro deposizioni totali

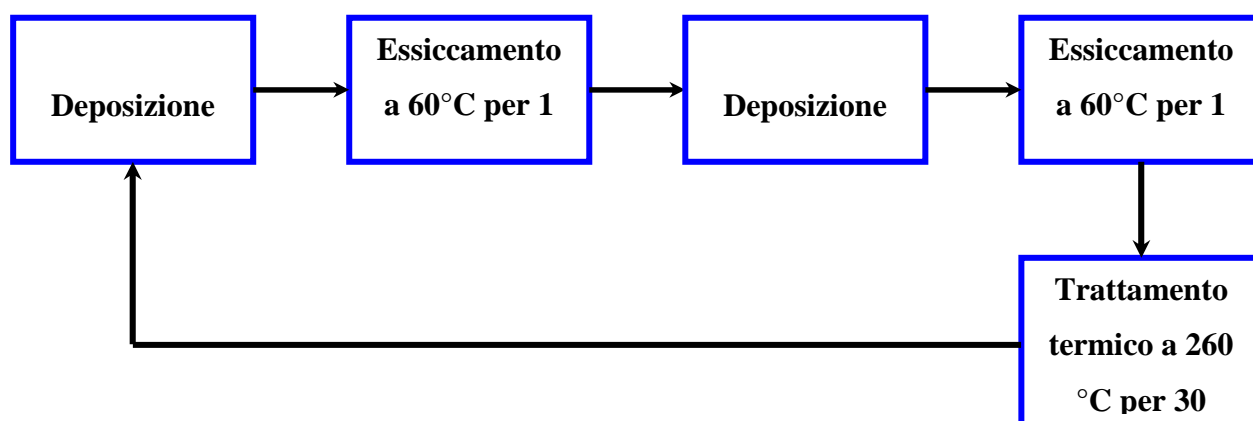


Figura 13: schemi generali di ricoprimento delle schiume di carburo di silicio.

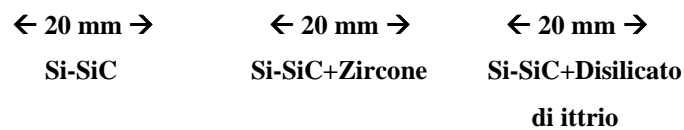
Lo schema generale n° 1 prevede un'unica deposizione ma il percorso può essere implementato ripetendo più volte gli step di deposizione ed essiccamento come indicato dalla freccia rossa tratteggiata. Lo schema generale n° 2 prevede il raggiungimento di 4 deposizioni totali al termine della quali l'ultimo step è il trattamento termico a 260 °C per 30 minuti; inoltre questo schema può essere ampliato aggiungendo lo schema n° 1 dopo i 4 ricoprimenti. La fase successiva agli schemi riportati in *figura 13* prevede uno dei trattamenti termici riportati in *tabella 14*. Da porre attenzione al trattamento termico 5 per il quale è previsto un doppio ciclo: applicandolo ai ricoprimenti significa ad esempio completare lo schema n° 2, eseguire il primo ciclo termico a 1250 °C, ripetere lo schema n° 2 e completare con il secondo ciclo termico a 1350 °C.

### 3.3 Test di ossidazione

I test di ossidazione sono serviti a valutare la resistenza all'ossidazione del carburo di silicio. In questo lavoro sono state condotte delle prove a temperatura costante indagando tre diverse

La preparazione delle schiume intere ricoperte ha seguito questo percorso:

- In questo modo si sono preparate 5 schiume ricoperte di disilicato di yttrio e 5 schiume ricoperte di zircone come si può osservare in *figura 14*.



**Figura 14: schiume utilizzate nelle prova di ossidazione.**

La prova si è svolta introducendo tutte le schiume in un forno che è stato portato alla temperatura di esercizio scelta con una velocità di salita pari a 10 °C/min; il passo successivo è stato quello di estrarre ad intervalli di tempo prefissati una schiuma di Si-SiC per ogni tipologia presente nel forno.

La temperatura alla quale si è svolta la prova è stata di 1300 °C mentre i tempi di estrazione sono stati scelti in 5, 10, 25, 50, 100 ore.

Per la valutazione dell'ossidazione si è avuto cura di pesare prima dell'introduzione in forno e dopo estrazione dal forno stesso al tempo prefissato ogni singola schiuma. I dati raccolti sono stati elaborati eseguendo una differenza tra il peso iniziale e quello finale. Riportando in un diagramma variazione di massa contro tempo è possibile osservare l'andamento dell'ossidazione. Un esempio è rappresentato in *figura 3*.

Come si nota in ordinata è riportato il valore percentuale della variazione di massa dei campioni. Analogamente il percorso adattato ha seguito la stessa analisi dei dati poiché di semplice esecuzione e facile elaborazione.

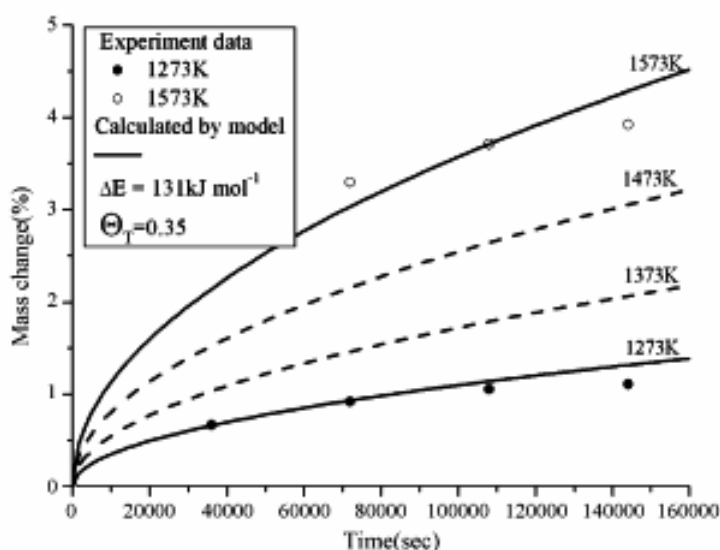


Figura 15: rappresentazione dell'ossidazione del carburo di silicio.

### 3.4 Tecniche di analisi

#### 3.4.1 Diffrazione di raggi x

I raggi x furono scoperti nel 1895 dal fisico tedesco Wilhelm Conrad Röntgen. I primi utilizzi riguardarono l'indagine della struttura interna di oggetti opachi alla luce visibile mediante

radiografie; solo con lo sviluppo successivo fu possibile fornire una descrizione completa dei raggi x e della loro interazione con la materia<sup>46</sup>. Un esempio è fornito dalle descrizioni di Laue e di Bragg che trattano il fenomeno della diffrazione di raggi x.

I raggi x sono prodotti quando una particella elettricamente carica di sufficiente energia cinetica viene decelerata rapidamente. La radiazione x viene generalmente prodotta in un tubo radiogeno che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni emessi dalla sorgente (filamento di tungsteno) colpiscono l'anodo bersaglio con elevata energia causando l'emissione di raggi x. Tuttavia molta dell'energia cinetica della particella viene convertita in calore e meno del 1 % viene trasformata in radiazione.

Ogni elemento presenta inoltre delle righe di emissione caratteristiche generate al superamento di un valore di soglia della tensione critico. Dato che nella diffrattometria si richiede l'impiego di radiazione il più possibile monocromatica esistono filtri con lo scopo di tagliare la componente di radiazione indesiderata mantenendo però una buona intensità per la riga di assorbimento di interesse. Alcuni anodi bersaglio utilizzati nella produzione di raggi x sono a base di rame, molibdeno, ferro e cromo.

Il modello che sta alla base della diffrazione è descritto dalla teoria di Laue attraverso una trattazione matematica rigorosa che conduce a delle precise condizioni geometriche per avere diffrazione; la descrizione non viene riportata perché laboriosa e di puro interesse fisico-matematico. Per ulteriori approfondimenti si rimanda alla letteratura<sup>47</sup>. Tuttavia una relazione contenuta nel modello di Laue ma di semplice uso è la relazione di Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [41]$$

dove d è la distanza tra due piani atomici,  $\theta$  è l'angolo di incidenza della radiazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda e n un numero intero. La legge di Bragg considera ogni singolo piano atomico come uno specchio capace di riflettere la radiazione incidente (*figura 16*) ; avendo una serie di piani atomici paralleli che danno riflessione si avrà interferenza costruttiva della radiazione riflessa ogniquale volta la differenza di cammino ottico è un numero intero n di lunghezze d'onda tale per cui si soddisfa la relazione [41]. L'apparato strumentale utilizzato nel lavoro di caratterizzazione è un diffrattometro *Bruker D8 Advance*. Le misurazioni si sono svolte in geometria Bragg-Brentano, con un intervallo di  $2\theta$  pari a 10-60, un incremento di 0,05 gradi ed una velocità di scansione pari a 3 secondi/step. La sorgente della radiazione è Cu-K $\alpha$  1,54 Angstrom.

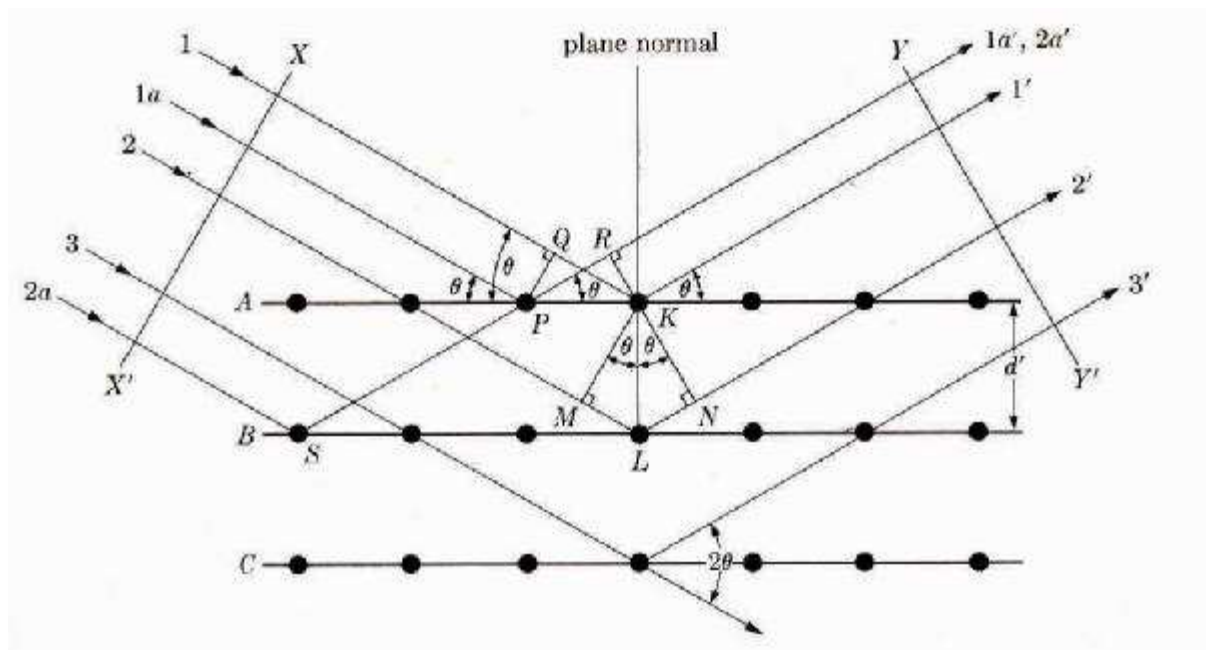


Figura 16: diffrazione di raggi x da parte di un cristallo.

L'analisi degli spettri di diffrazione è avvenuta utilizzando il programma Match!. L'uso dello strumento elettronico per l'individuazione delle fasi presenti ha reso maggiormente veloce e di più facile analisi anche gli spettri più complessi. Il programma si basa su un database di spettri da confrontare con quello acquisito. Il procedimento di indagine sfrutta qualsiasi informazione aggiuntiva per restringere la ricerca come ad esempio avviene attraverso una finestra di colloquio in cui inserire gli elementi noti presenti nel campione (*figura 17*). Ad esempio considerando nello spettro ottenuto dalla polvere della ricetta 17 si possono dare come restrizioni la presenza degli elementi zirconio, silicio, ossigeno, alluminio, titanio. Accanto alle restrizioni la ricerca può essere affinata usando un comando automatico che indicizza in ordine decrescente gli spettri possibili che meglio coprono i picchi del campione in esame attraverso una figura di merito. Il risultato dell'analisi è visibile in *figura 18*. Grazie al programma Match! è stato possibile analizzare gli spettri delle polveri ottenute dalle ricette riportate nel paragrafo 3.1 verificando se le fasi presenti erano quelle desiderate dopo trattamento termico.

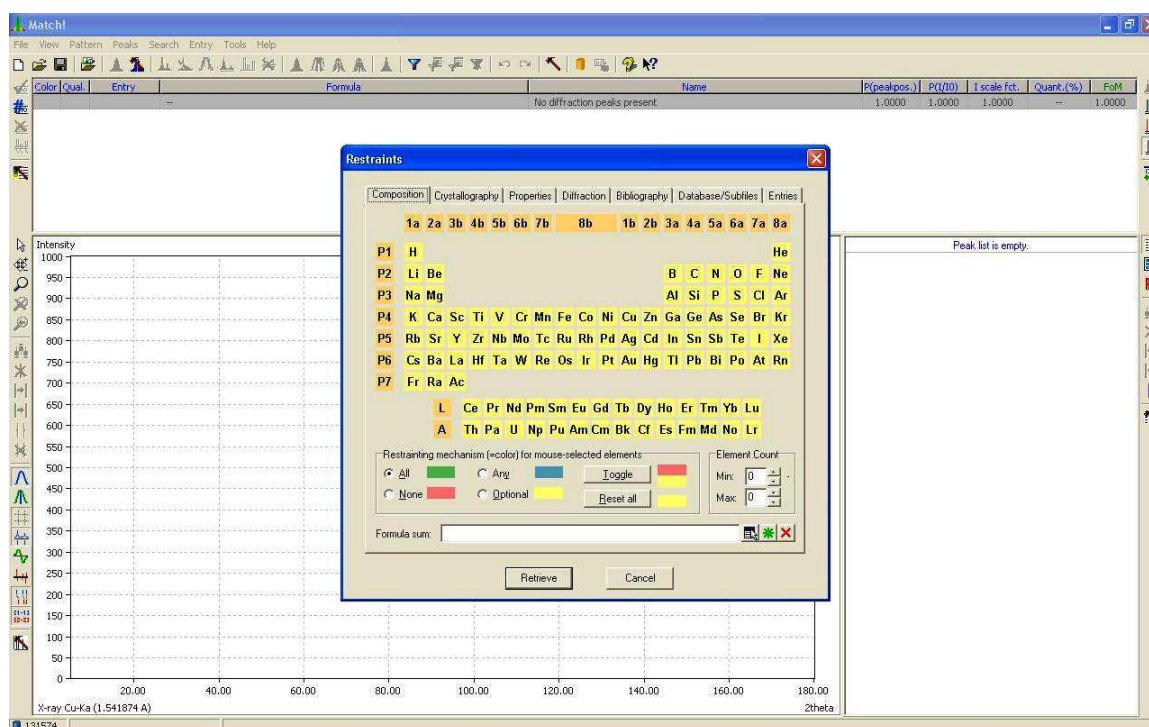


Figura 17: schermata di inserimento delle restrizioni nel programma Match!.

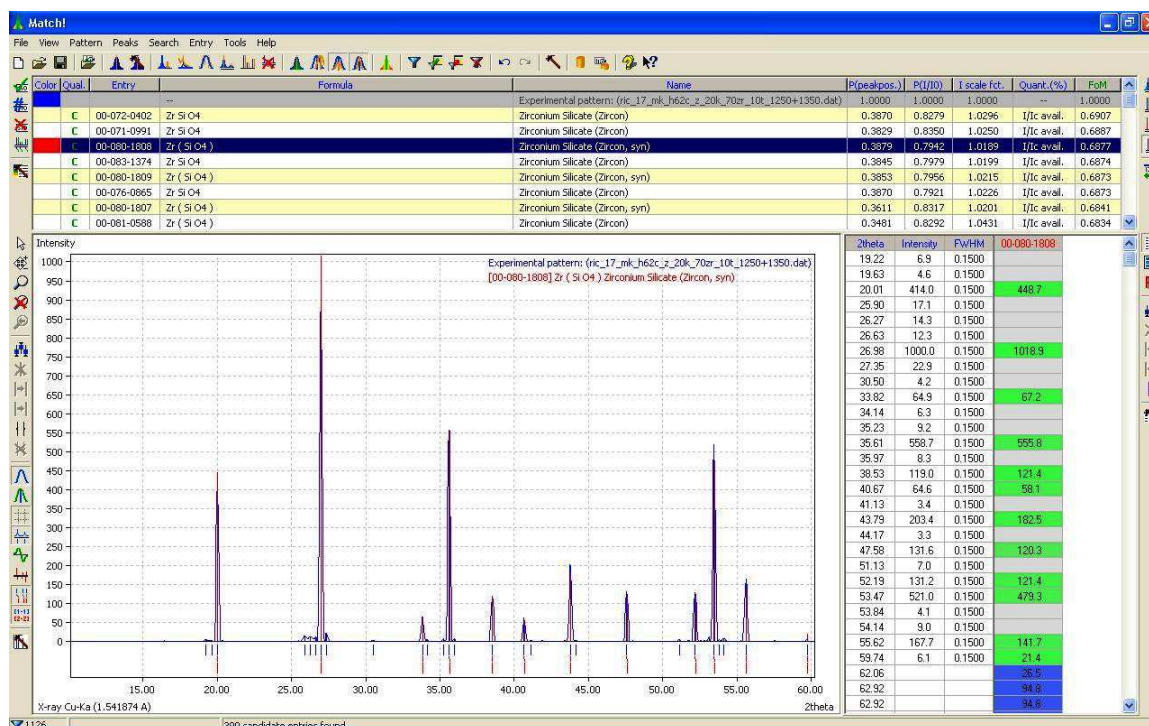


Figura 18: schermata di visualizzazione dei risultati del programma Match!.



### 3.4.2 Microscopio elettronico a scansione(SEM)

Il microscopio elettronico a scansione, che nel seguito verrà chiamato più brevemente SEM (Scanning Electron Microscope), divenuto commercialmente disponibile nel 1965, è uno strumento ora molto diffuso ed affermato in un vastissimo campo di applicazioni. La sua buona risoluzione e la notevole profondità di fuoco consentono di osservare ad alti ingrandimenti la topografia superficiale di campioni massivi. L'immagine viene prodotta facendo compiere ad un sottile fascio di elettroni un movimento di esplorazione (scansione) di una porzione della superficie del campione e rappresentando sullo schermo di un tubo a raggi catodici (nelle versioni più aggiornate questo è sostituito da uno schermo a cristalli liquidi) l'intensità con cui gli elettroni vengono emessi in funzione della posizione.

#### 3.4.2.1 Principio di funzionamento

Uno schema di un tipico SEM è rappresentato in *figura 19*.

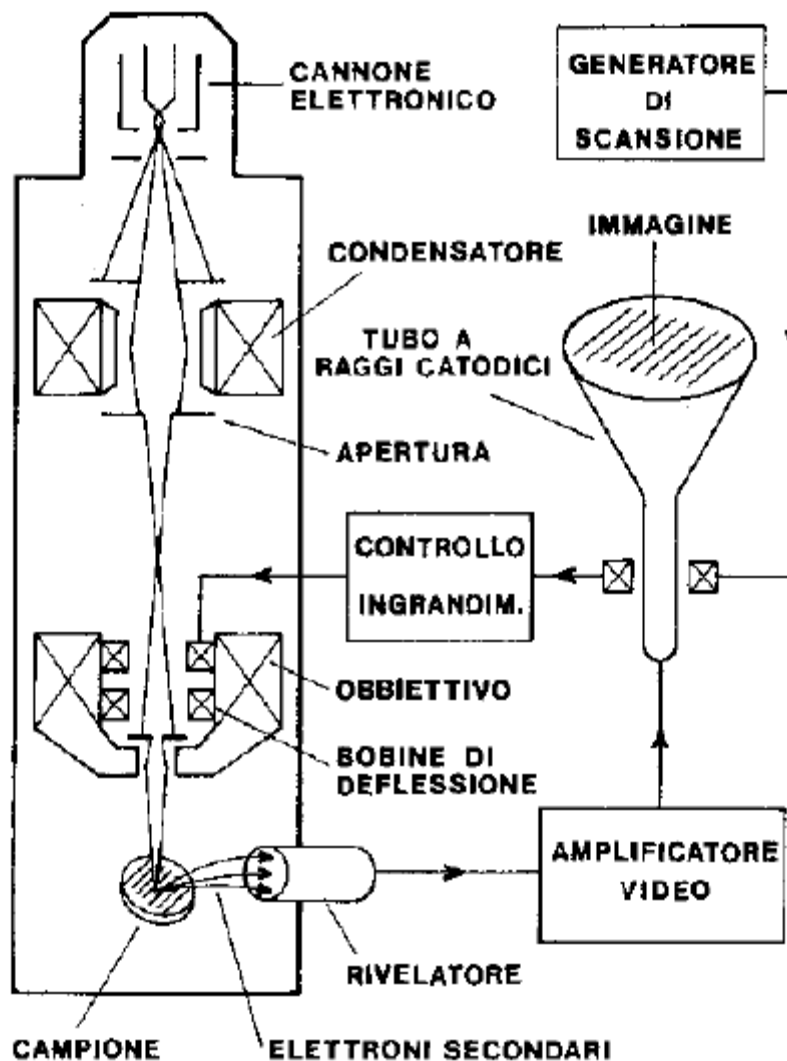


Figura 19: schema a blocchi di un tipico microscopio elettronico a scansione.

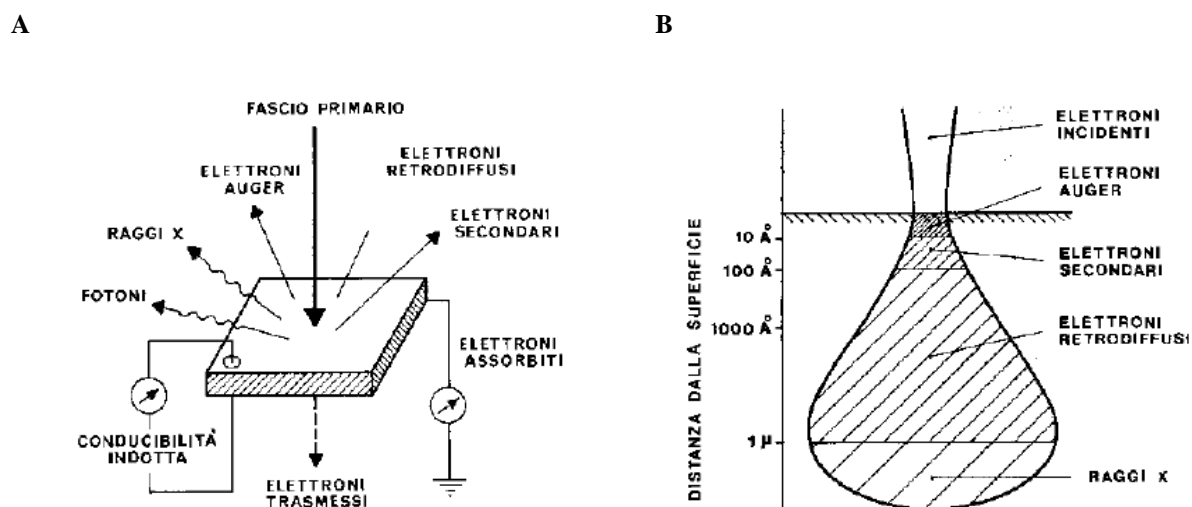


Un fascio di elettroni viene emesso da un filamento (generalmente tungsteno) per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente fra il filamento stesso, mantenuto ad elevato potenziale negativo, e l'anodo collegato a massa. Il fascio viene focalizzato in una colonna sotto vuoto mediante un sistema di lenti elettromagnetiche per ottenere un fascio finale di sezione molto piccola.

Il fascio di elettroni focalizzati scandisce la superficie del campione per l'effetto di due coppie di bobine di deflessione incorporate nell'obiettivo, che lo fanno muovere secondo righe parallele successive e gli fanno quindi esplorare una piccola zona quadrata o rettangolare. Un dispositivo di movimentazione permette di spostare il portacampioni relativamente alla sonda per variare la zona del campione in esame nonché per variarne l'inclinazione. Con un opportuno rivelatore viene raccolto il segnale la cui intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello spot (la traccia del pennello elettronico) di un tubo a raggi catodici. La posizione dello spot sullo schermo fluorescente del tubo a raggi catodici viene comandata dallo stesso generatore che alimenta sia le bobine deflessione della sonda sia quelle di deflessione dello spot del tubo a raggi catodici. Si ottiene così un sincronismo tra la scansione del campione da parte della sonda e quella dello spot sullo schermo e quindi una mappa puntuale dell'intensità di emissione degli elettroni secondari dai diversi punti del campione.

### 3.4.2.2 Modalità di operazione

Le potenzialità applicative del SEM si possono comprendere considerando i processi che avvengono quando un fascio di elettroni con energia di alcune decine di keV colpisce la superficie di un materiale. Uno schematizzazione è illustrata in *figura 20*.



**Figura 20:** A) rappresentazione schematica di un fascio di elettroni con un solido indicando le emissioni e gli effetti usati per produrre immagini SEM; B) rappresentazione schematica dei volumi di emissione delle varie radiazioni per il rame bombardato con elettroni da 30 keV.

Gli elettroni incidenti interagendo con il campione danno origine a elettroni auger, elettroni secondari, elettroni retrodiffusi (backscattered), radiazione x oltre all'emissione di fotoni e elettroni trasmessi. I primi quattro sono di spiccato interesse per l'indagine SEM.

Gli elettroni secondari provengono da una profondità di pochi nanometri ed hanno energie molto basse a causa degli urti anelastici subiti nell'interazione con il materiale del campione. L'immagine che si ottiene è un'immagine topografica della superficie con caratteristiche del tutto simili a quella che si otterrebbe con un microscopio ottico. La grossa differenza sta nell'ingrandimento e nella profondità di campo che sono notevolmente superiori nel microscopio elettronico. Una caratteristica peculiare delle immagini ottenute con gli elettroni secondari è la luminosità delle creste e degli spigoli del campione poiché la causa principale di variazione di emissione di elettroni secondari dai diversi punti del campione è legata alla sua morfologia esterna. Infatti l'efficienza di emissione di una certa zona dipende dall'angolo  $\varphi$  che essa forma con il fascio incidente.

Gli elettroni retrodiffusi provengono da una profondità di qualche micron ed hanno subito piccole perdite di energia o non ne hanno subite affatto. Analogamente agli elettroni secondari l'immagine che si ottiene rispecchia essenzialmente la morfologia della superficie del campione. Il contrasto dell'immagine ad elettroni retrodiffusi dipende dall'efficienza di raccolta e dal rendimento di produzione punto per punto. Infatti gli elettroni retrodiffusi seguono traiettorie rettilinee e sono quindi rivelati solo se il punto di produzione è in linea di collegamento ottico con il rivelatore; ciò può dar luogo ad ombre nelle zone non vedute. Inoltre il rendimento di produzione degli elettroni retrodiffusi dipende dal numero atomico dell'elemento colpito dall'elettrone primario: in generale si può affermare che gli elementi più leggeri danno un'emissione minore. Operando con più di un rivelatore e scegliendone accuratamente la posizione si possono ottenere immagini con contrasto di numero atomico, con contrasto di topografia e con contrasto misto. Con queste modalità è possibile far risaltare variazione di composizione piuttosto che di morfologia superficiale.

Se gli elettroni primari hanno energia sufficientemente elevata sono in grado di ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi del materiale; questi atomi possono tornare allo stato fondamentale mediante l'emissione di un fotone X o anche di un elettrone. Il primo processo consiste nell'emissione di raggi x di fluorescenza mentre il secondo (complementare al primo) è noto come emissione di elettroni Auger. Poiché sia i raggi x di fluorescenza che gli elettroni Auger hanno energie caratteristiche degli atomi da cui provengono, possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione. Un tipico accessorio di

un SEM è l'EDXA (Energy Dispersive X-ray Analysis) che consente l'analisi dei raggi x di fluorescenza.

Una delle caratteristiche più interessanti della microscopia elettronica a scansione è la facilità di preparazione dei campioni. Infatti è sufficiente ridurre il campione a dimensioni accettabili e fissarlo sul piattino porta campioni mediante un adesivo a bassa tensione di vapore. Alcune accortezze risultano però necessarie: il campione deve essere un buon conduttore di elettricità e di calore; infatti se venissero meno queste proprietà vi sarebbe un accumulo di cariche elettriche oppure aumenti di temperatura tali da compromettere la buona riuscita della raccolta delle immagini. Per evitare questi inconvenienti si può ricoprire il campione di un sottile strato metallico.

Nel lavoro di tesi il microscopio elettronico a scansione si è rivelato un utile strumento di indagine per l'analisi dell'ossidazione delle schiume di carburo di silicio potendo osservare la crescita dello strato superficiale di silice e l'efficacia degli strati barriera.

# *Capitolo 4*

## **Risultati e discussione**

In questa sezione saranno analizzati i risultati ottenuti durante la fase sperimentale. L'attività svolta può essere riassunta nei seguenti punti:

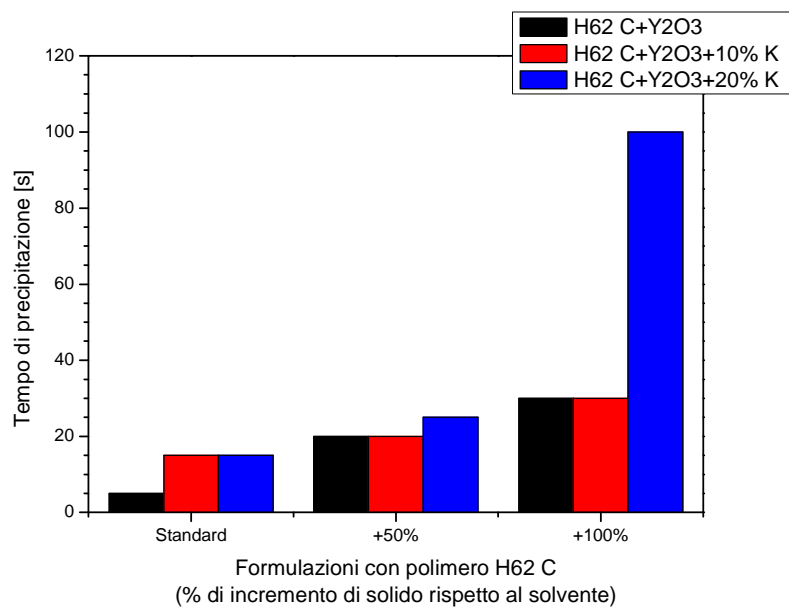
- stabilità delle sospensioni rispetto alla precipitazione di particelle solide;
- verifica dell'ottenimento dei composti desiderati;
- deposizione di un coating uniforme, omogeneo e privo di cricche;
- test di ossidazione su schiume di Si-SiC.

### **4.1 Stabilità delle sospensioni**

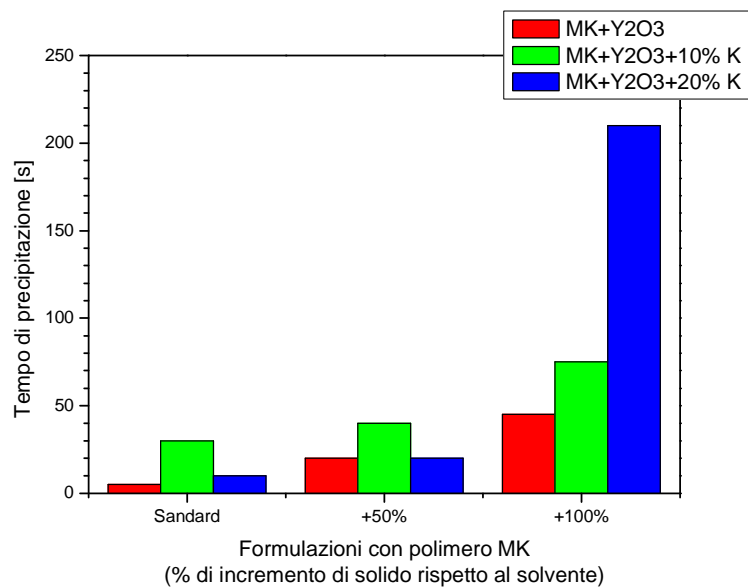
#### ***4.1.1 Disilicato di yttrio***

Le prime ricette ad essere state indagate sono le ricette 20, 21 preparate con il polimero H62 C e le ricette 1, 2, 4, 5, 6 preparate con il polimero MK. I primi dati raccolti riguardano il tempo di precipitazione ottenuto osservando la sospensione e cronometrando il tempo necessario a formare sul fondo una quantità di precipitato visibile ad occhio nudo. Sebbene tali dati siano empirici e fortemente dipendenti dalla manualità dell'operatore, possono ugualmente fornire un'indicazione qualitativa sulla stabilità delle sospensioni. Sono dunque riportati in *figura 21* gli istogrammi delle ricette dalla 20 alla 28, in *figura 22* gli istogrammi delle ricette dalla 1 alla 9 ed in *figura 23* gli istogrammi di tutte le ricette precedenti.

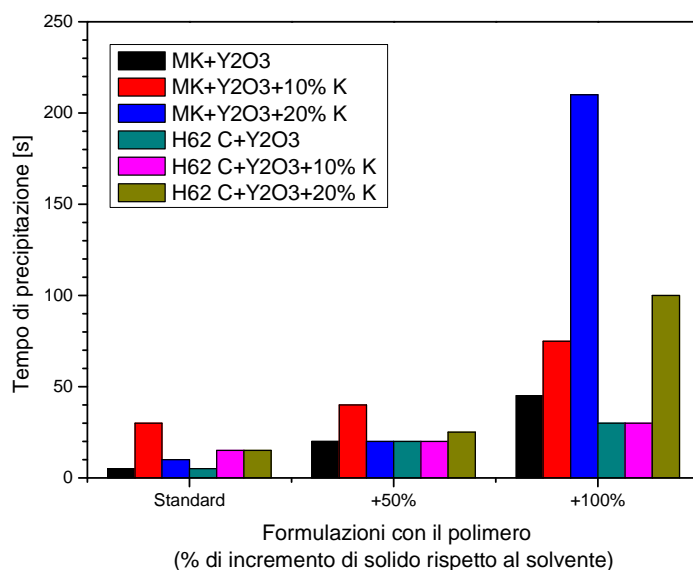
In tutti i casi si è intervenuti in due modi per migliorare il tempo di precipitazione: il primo prevede un aumento di solido mantenendo costante la quantità di solvente, mentre il secondo prevede l'aggiunta di caolino. In entrambe le situazioni l'intento è quello di aumentare la viscosità della soluzione cercando quindi di mantenere in sospensione il tempo più lungo possibile le parti solide. Come indicato all'inizio di questo paragrafo solamente alcune ricette sono state studiate nella prima parte del lavoro per cui il completamento dei diagrammi sopra riportati è avvenuto in un secondo momento con il proseguio dei lavori. Nella *figura 21* osservando lo standard possiamo notare che un'aggiunta di caolino migliora la stabilità delle sospensioni portandone il tempo di precipitazione da pochi secondi a qualche decina.



**Figura 21: incremento di stabilità delle sospensioni preparate con il polimero H62 C.**



**Figura 22: incremento di stabilità delle sospensioni preparate con il polimero MK.**



**Figura 23: confronto della stabilità tra le sospensioni preparate con il polimero H62 C e con il polimero MK.**

Tuttavia non ci sono differenza tra l'aggiunta di un 10 % rispetto un 20 % di caolino. Rivolgendo l'attenzione al +50 % che indica un aumento del solido di un fattore 1,5 si nota come il semplice aumento di solido senza aggiunte di caolino porti ad un ulteriore miglioramento; l'aggiunta di un 10 % di caolino non comporta alcuna variazione mentre solo con l'aggiunta di un 20 % si aumenta nuovamente il tempo di precipitazione. La stessa situazione è riscontrabile nel +100 %, che indica una aumento del solido di un fattore 2, in cui però l'aggiunta di un 20 % provoca un notevole aumento del tempo di precipitazione.

Nella *figura 22* osservando lo standard possiamo notare come l'aggiunta di un 10 % di caolino porti ad un considerevole miglioramento sebbene un aggiunta di un 20 % di caolino ne causi invece un comportamento del tutto simile alla sospensione priva di caolino. Lo stesso andamento è riscontrato nel +50 % che anche in questo caso indica un aumento del solido di un fattore 1,5. Nel +100 % in cui vi è un aumento del solido di un fattore 2, possiamo notare una netta tendenza all'aumento del tempo di precipitazione passando da una sospensione priva di caolino fino all'aggiunta di un 20 %.

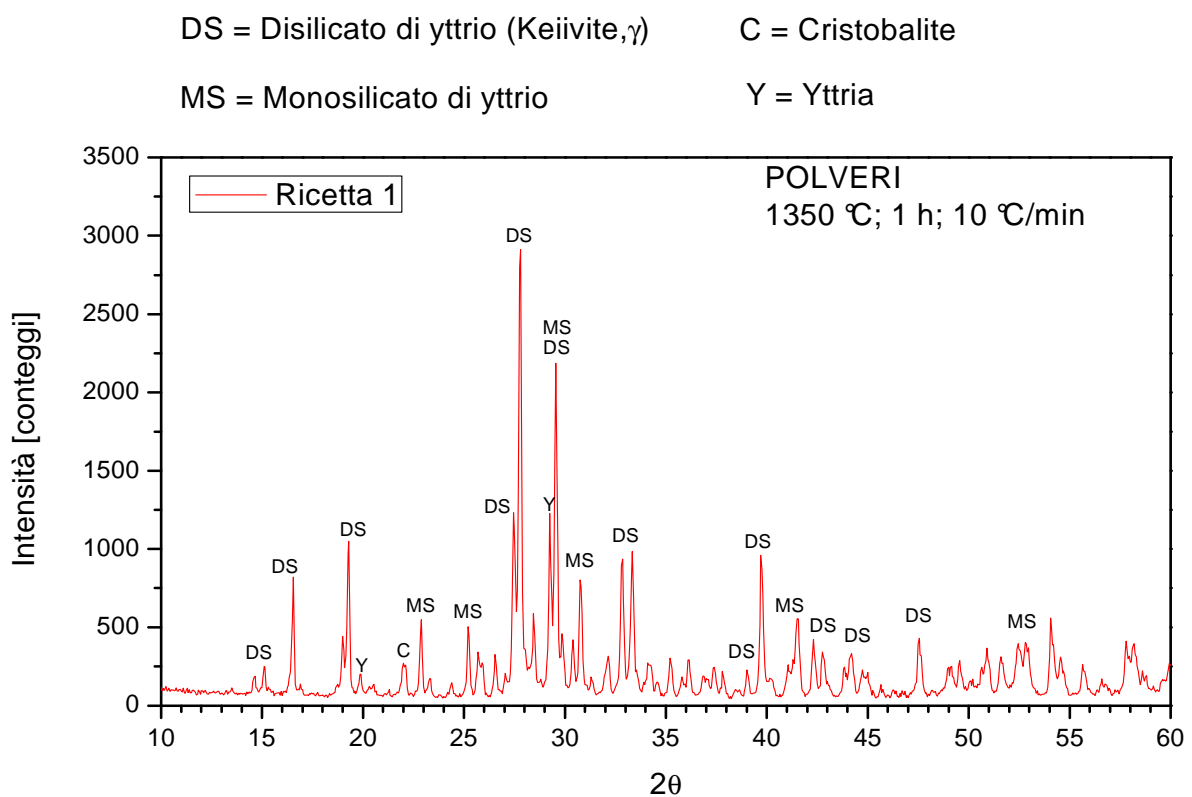
Nella *figura 23* si osserva il confronto delle sospensioni ottenute dai due polimeri; le considerazioni che si possono trarre sono:

- nelle sospensioni standard l'aggiunta del caolino aumenta di poco il tempo di precipitazione;
- nelle sospensioni +50 % c'è un incremento generalizzato del tempo di precipitazione; questo fattore indica che l'aumento delle particelle solide nel liquido ha un effetto più

marcato rispetto all'aggiunta del caolino. Tuttavia il campione MK+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10% K si attesta il migliore sebbene l'incremento rispetto allo standard precedente è del tutto simile agli altri.

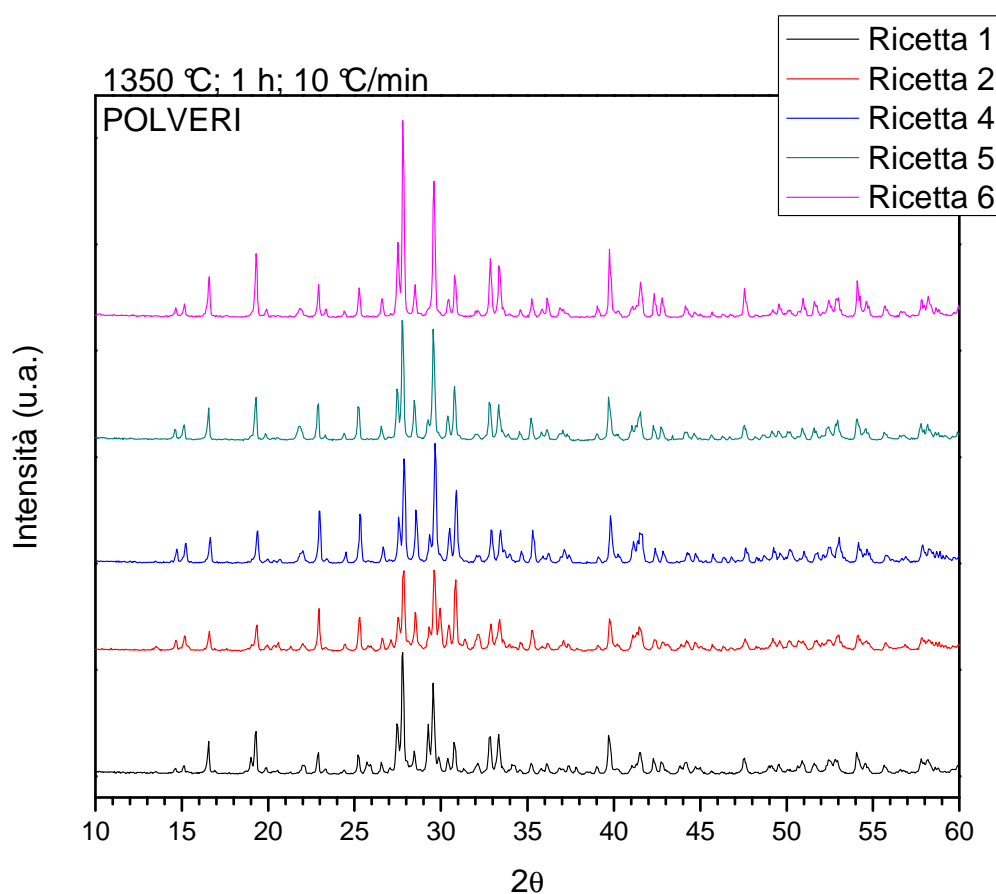
- nelle sospensioni +100 % si ottengono dei notevoli incrementi di tempo di precipitazione soprattutto nei campioni contenenti un 20 % di caolino. Probabilmente vi è un effetto accoppiato tra l'aumento di solido nel liquido e l'aggiunta di caolino che in questi due esempi mostra il suo maggiore effetto. Inoltre i campioni preparati con il polimero MK presentano tutti dei tempi di precipitazione migliori rispetto a quelli con il polimero H62 C. L'unica eccezione è rappresentata dal H62 C+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+20% K che si attesta ad essere il secondo migliore assoluto.

Il secondo aspetto di indagine ha riguardato la caratterizzazione delle polveri ottenute dopo trattamento termico. La prima ricetta ad essere stata sottoposta ad indagine è la ricetta 1 preparata secondo i modi descritti nel capitolo precedente seguendo lo schema relativo alle polveri. Il trattamento termico eseguito è il trattamento termico 1 riportato in *tabella 14* che di seguito ricordiamo: 1350 °C, velocità di salita 10 °C/min e tempo di permanenza a 1350 °C pari ad 1 ora.



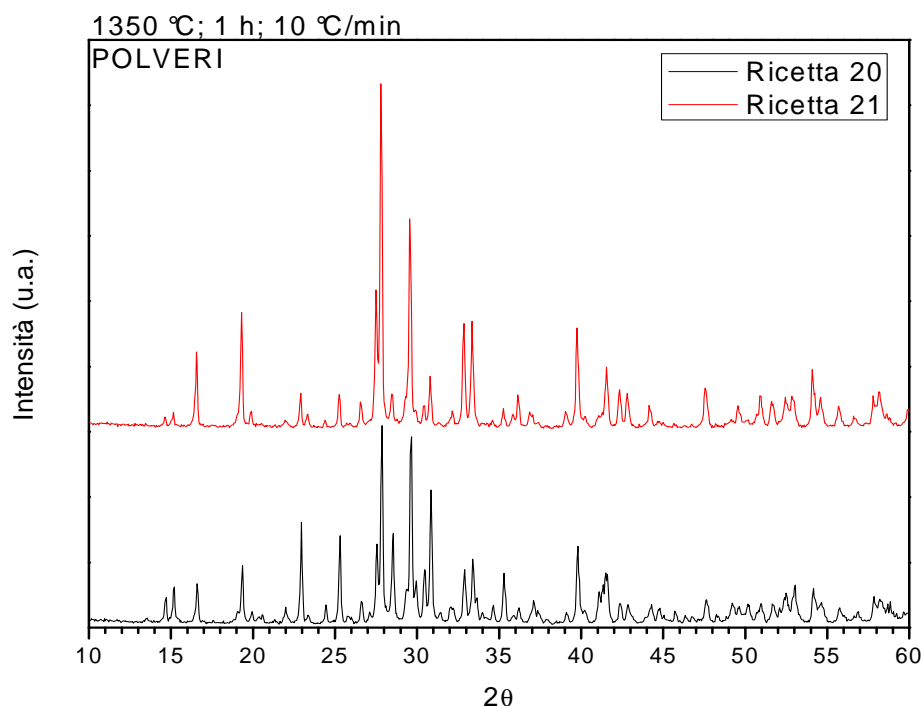
**Figura 24:** spettro di diffrazione della polvere da ricetta 1 con trattamento termico 1.

La preparazione del disilicato di ittrio può avvenire tramite diverse sintesi (vedi *capitolo 2*) ma in letteratura non è stato ancora descritto un processo di formazione a partire da polimeri preceramici e nanofillers. Per questo l'interesse nelle riuscite delle prime ricette era elevato e il buon esito delle prove sperimentali era basato su un precedente lavoro di tesi<sup>48</sup>. In *figura 24* viene riportato lo spettro di diffrazione della ricetta 1 con indicate le fasi presenti identificate grazie a Match!. Dall'identificazione sono state trovate come fasi dominanti il disilicato di yttrio (Keiivite di forma  $\gamma$ ) e il monosilicato di yttrio accanto a fasi meno presenti come la cristobalite e yttria. Questi risultati confermano quanto già testato in precedenza nel lavoro di Storti<sup>48</sup>. Inoltre l'analisi di diffrazione ha permesso di verificare se accanto ad un miglioramento del tempo di precipitazione vi fosse anche un aumento della quantità delle fasi cristalline di disilicato e monosilicato di ittrio. Di seguito sono presentati in *figura 25* e *figura 26* gli spettri relativi alle ricette 1, 2, 4, 5, 6, 20, 21 elencate ad inizio paragrafo preparate in forma di polveri seguendo il trattamento termico 1 di *tabella 14*.



**Figura 25: confronto degli spettri di diffrazione tra le ricette 1, 2, 4, 5, 6 contenenti il polimero MK.**





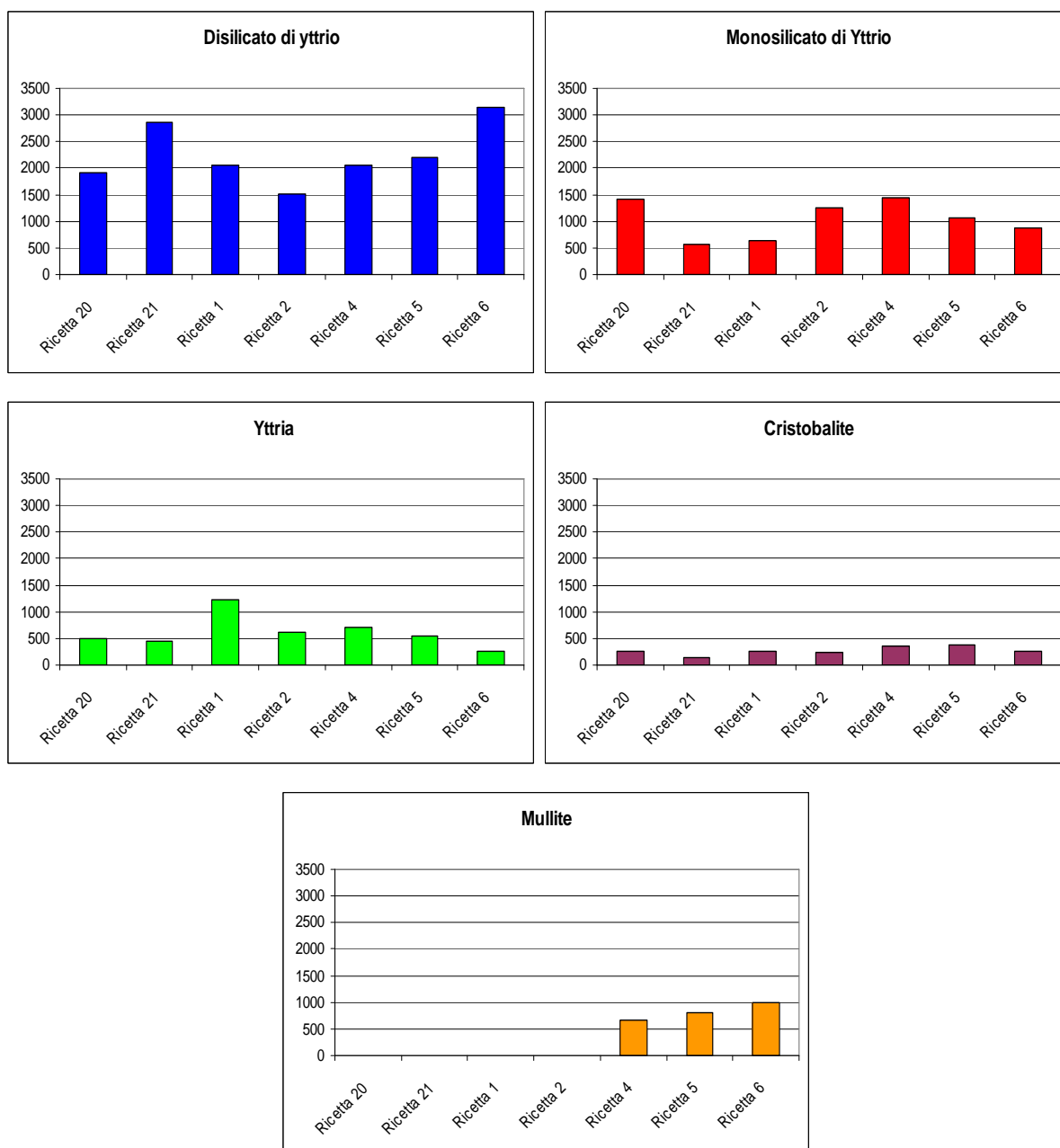
**Figura 26: confronto degli spettri di diffrazione tra le ricette 20 e 21 contenenti il polimero H62 C.**

Dagli spettri sopra mostrati si è anche eseguita una valutazione qualitativa delle quantità di fase cristallina. Il metodo si basa nel confronto dell'altezza dei picchi tra le diverse fasi cristalline; si sono considerati:

- il disilicato di ittrio eseguendo una media dell'altezza di tre picchi ad angoli di 19,22, 27,71, 29,49;
- il monosilicato di ittrio eseguendo una media dell'altezza di tre picchi ad angoli di 22,80, 28,43, 30,77;
- la ittria prendendo l'altezza del picco a 29,16;
- la cristobalite prendendo l'altezza del picco a 21,78;
- la mullite prendendo l'altezza del picco a 16,45.

L'elaborazione dei dati ha condotto ai diagrammi rappresentati in *figura 27*. Osservando la *figura 25* possiamo effettuare alcuni confronti:

- raffrontando lo spettro della ricetta 1 con lo spettro della ricetta 2, che differisce per una quantità superiore di solido di un fattore 1,5, possiamo notare come i picchi principali nella ricetta 2 siano meno intensi e delineati nonostante il tempo di precipitazione sia aumentato.



**Figura 27: valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle ricette 1, 2, 4, 5, 6, 20 e 21.**

- Dalla *figura 27* possiamo inoltre vedere che l'intensità dei picchi del disilicato è calata mentre è salita quella del monosilicato passando dalla ricetta 1 alla ricetta 2. Dunque è molto probabile che l'abbassamento dei picchi riscontrato nello spettro sia dovuto ad una maggiore formazione di monosilicato confermata anche dall'abbassamento del picco della yttria.
- confrontando lo spettro della ricetta 1 con lo spettro della ricetta 4, che differisce solamente per un'aggiunta del 10 % di caolino, possiamo notare come non vi siano grosse differenze. Valutando anche l'altezza dei picchi riportati in *figura 27* notiamo

che l'intensità dei picchi relativi al disilicato è quasi del tutto uguale, quella del monosilicato invece è più elevata nella ricetta 4 mentre invece quella della ittria tende a calare; la cristobalite rimane costante ed inoltre abbiamo la presenza della mullite che ovviamente compare nella ricetta 4. Considerando che il tempo di precipitazione aumenta passando dalla ricetta 1 alla 4 possiamo affermare che la migliore stabilità della sospensione si traduce in una sua maggiore reattività consumando la ittria a favore della formazione del monosilicato. Tuttavia si sarebbe dovuto osservare anche un calo dell'intensità del picco della cristobalite ma ciò non si è verificato probabilmente perché la silice derivante dalla trasformazione del caolino necessita di più tempo per reagire con la ittria.

- confrontando gli spettri delle ricette 4, 5, 6 possiamo discutere l'influenza accoppiata dell'aggiunta del 10 % di caolino e dell'aumento di solido nella sospensione. Dai precedenti raffronti abbiamo visto come un aumento del solido e un'aggiunta di caolino induca in ultima analisi ad una maggiore formazione di monosilicato. Considerando la ricetta 4 come base dell'attuale discussione possiamo notare alcune tendenze facilmente visibili in *figura 27* ma visibili anche ad un'attenta osservazione degli spettri in *figura 25*: l'intensità dei picchi del disilicato tende a salire, quella del monosilicato e della ittria tende a calare, quella della cristobalite rimane costante mentre vi è un ovvio aumento dell'intensità dei picchi della mullite. Accoppiando queste osservazioni con gli istogrammi di colore verde in *figura 22* vediamo ancora una volta che all'aumentare del tempo di precipitazione segue una maggiore formazione di disilicato e monosilicato collegata ad un consumo della ittria.

Analogamente in *figura 26* sono mostrati gli spettri xrd relativi alle ricette 20 e 21 contenenti il polimero H62 C. Confrontando i dati forniti dall'intensità dei picchi e dal tempo di precipitazione riportati rispettivamente in *figura 27* e in *figura 21* possiamo notare come in questo caso un aumento del solido di un fattore 1,5 porti ad una maggiore formazione di disilicato con una diminuzione di monosilicato accanto ad un lieve calo della ittria.

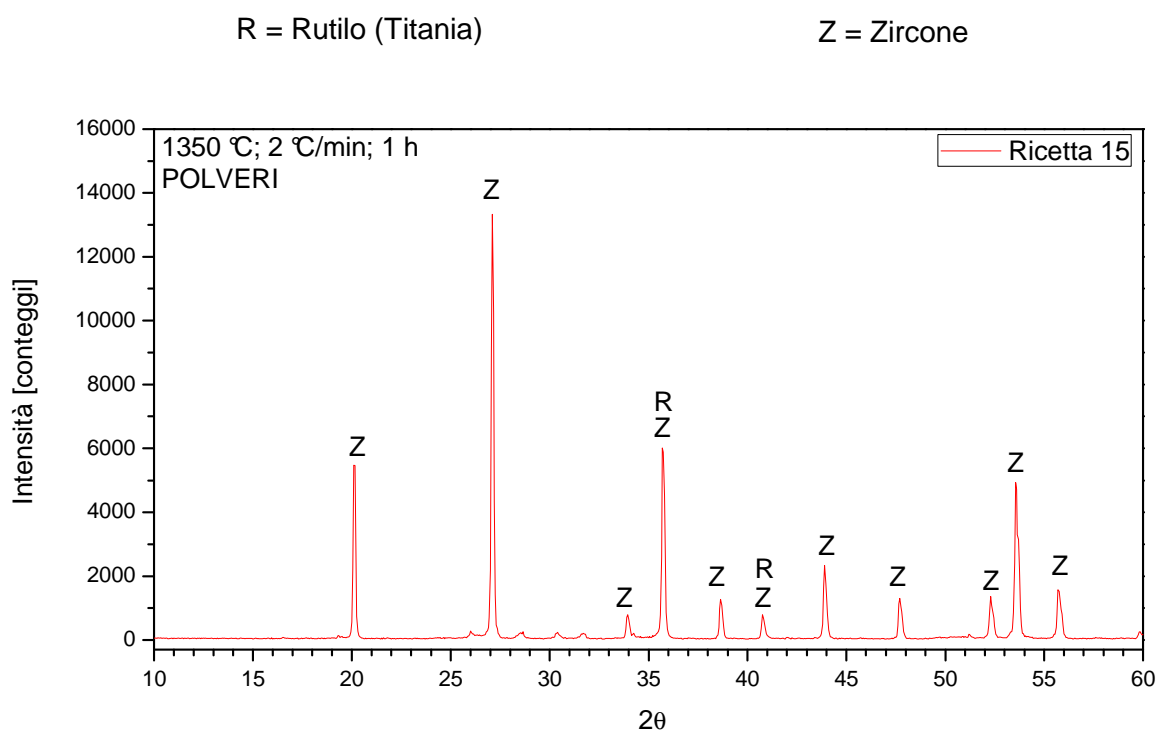
Un ultimo sguardo rivolto ad un'osservazione generale mostra come la ricetta migliore sia la numero 6 che consuma la maggior quantità di ittria portando ad una elevata formazione di disilicato e di monosilicato. Inoltre la positiva presenza della mullite derivante dal caolino compensa lo svantaggio della sempre presente cristobalite.

Lo studio ha evidenziato come l'aumento della quantità di solido e l'aggiunta del caolino rendano la sospensione più stabile allungando i tempi di precipitazione; oltre a questo

beneficio, il miglioramento si ripercuote in una più alta intensità dei picchi delle fasi disilicato e monosilicato di particolare interesse per questo lavoro.

#### 4.1.2 Silicato di zirconio

Il secondo silicato ad essere stato indagato è lo zirconio che subentrando successivamente alla prima parte del lavoro descritta nel paragrafo precedente ha utilizzato fin da subito le accortezze necessarie a preparare delle soluzioni stabili. Infatti le ricette 15, 16 e 17 usate come punto di partenza per ottenere il materiale ceramico contengono tutte un 20 % di caolino rispetto al polimero preceramico e una quantità di solido già moltiplicata per un fattore 2. Per queste motivazioni non sono stati raccolti i dati sul tempo di precipitazione; tuttavia si è posta ugualmente cura nel controllo della stabilità delle sospensioni assicurandosi che una eventuale formazione di precipitato avvenisse dopo un tempo relativamente lungo. Inoltre la valutazione complessiva di una ricetta si è basata sulla sua stabilità, sulla capacità di trasformazione nel silicato di zirconio e sulla qualità dei coating depositi. A tutte queste variabili viene attribuito un diverso peso: si privilegiano la qualità dei coating e la formazione del silicato rinunciando in parte alla stabilità della sospensione anche se con il disilicato di ittrio si è visto come una miglioria a monte si ripercuota a valle.



**Figura 28: spettro di diffrazione della ricetta 15 sottoposta al trattamento termico 3 di tabella 14.**

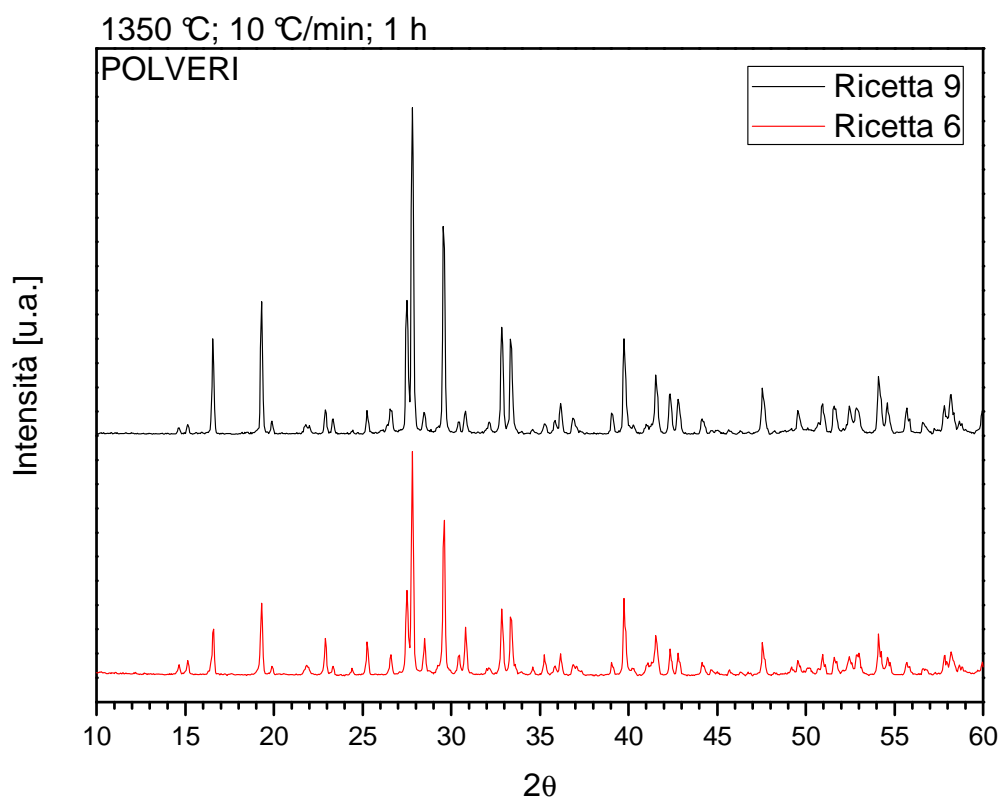
In *figura 28* viene riportato lo spettro di diffrazione della ricetta 15 con l'identificazione delle fasi presenti. Il trattamento termico è il numero 3 di *tabella 14* (vedi *capitolo 3*) che di seguito ricordiamo: 1350 °C, 2 °C/min e mantenimento a 1350 °C per 1 ora. La *figura 28* rende conto della formazione del silicato di interesse: si nota come la fase dominante sia lo zirconio accanto al quale vi è la presenza in tracce di mullite, zirconia e rutilo.

## 4.2 Coating

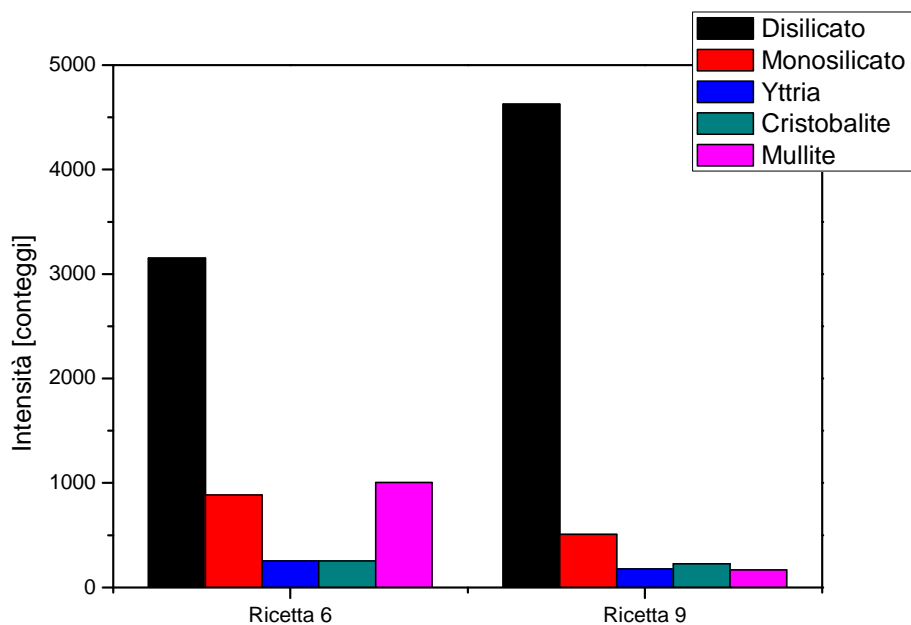
### 4.2.1 Disilicato di ittrio

Lo scopo del lavoro è quello di ottenere dei ricoprimenti superficiali su schiume di Si-SiC perciò dopo aver trovato i modi ed i metodi sopra esposti per la preparazione delle ricette si è passati rapidamente al coating. La prima ricetta usata è la numero 6 che si è distinta la migliore nell'indagine del *paragrafo 4.1.1*. Tuttavia oltre alla ricetta 6 se ne è testata un'ulteriore seguendo le indicazioni ottenute dallo studio sul tempo di precipitazione. La sospensione è la ricetta 9 (vedi *capitolo 3*) che contiene una quantità di solido già moltiplicata di un fattore 2 ed una aggiunta pari al 20 % di caolino. Di seguito viene riportato lo spettro di diffrazione in *figura 29* e la valutazione dell'intensità dei picchi in *figura 30*. Da porre molta attenzione all'intensità dell'istogramma della mullite: nella ricetta 6 il picco a 16,45 scelto per la valutazione è in comune con il disilicato mentre nella ricetta 9 si è effettuata una media dei due picchi attribuibili solamente alla mullite situati a 25,99 e 26,29. La decisione di usare il picco a 16,45 è stata dettata dalla necessità di avere comunque un riscontro sull'evoluzione della fase cristallina che essendo presente in minima parte risultava difficilmente rilevabile. Dunque nella *figura 29* l'altezza dell'istogramma della mullite per la ricetta 6 va adeguatamente ridimensionato: dato che i picchi presi in considerazione per la ricetta 9 non sono né visibili né valutabili si può supporre che la loro intensità nella ricetta 6 sia inferiore rispetto alla ricetta 9.

Un'ulteriore conferma si ottiene osservando che la quantità di caolino aggiunta nella ricetta 6 è la metà di quella aggiunta nella ricetta 9. Confrontando i dati del tempo di precipitazione per la ricetta 9 in *figura 23* con quelli in *figura 28* e *figura 30* possiamo vedere ancora una volta come ad un aumento della stabilità della sospensione corrisponda una maggiore formazione di disilicato, una diminuzione del monosilicato, un maggior consumo della ittria mentre la cristobalite rimane sostanzialmente costante.



**Figura 29: spettri di diffrazione della ricetta 6 e ricetta 9.**



**Figura 30: valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle ricette 6 e 9.**

Definite le sospensioni migliori si è passati ai ricoprimenti delle schiume di Si-SiC. Le ricette utilizzate nei primi test sono la numero 6 e la numero 9. I campioni preparati sono stati i seguenti: F1 x 2\_6, F2\_6, F3\_6, F5\_6, F1 x 2\_9, F2\_9, F3\_9, F5\_9.

La terminologia usata indica le modalità con cui i campioni sono preparati. Una breve legenda chiarirà i simboli utilizzati in tutta la trattazione:

la lettera iniziale indica: F = Foam (schiuma);

i numeri seguenti la prima lettera indicano il numero di deposizioni. Ad esempio:

2 = 2 deposizioni complessive;

3 = 3 deposizioni complessive;

1 x 2 = 2 deposizioni complessive ottenute con uno step intermedio di stabilizzazione a 260 °C per 30 minuti;

2 x 2 = 4 deposizioni complessive ottenute con uno step intermedio di stabilizzazione a 260 °C per 30 minuti;

2 x 2 + 1 = 5 deposizioni complessive ottenute con due step di stabilizzazione a 260° C per 30 minuti: il primo dopo 2 deposizioni mentre il secondo dopo 4;

2 x 1 = 3 deposizioni complessive ottenute con uno step intermedio di stabilizzazione a 260° C dopo 2 deposizioni;

la cifra dopo il trattino basso indica la ricetta usata per preparare il campione. Ad esempio:

14 = ricetta 14 (20% caolino, 70% mullite)

13 = ricetta 13 (20% caolino, 50% mullite)

la lettera finale indica:

m = movimentazione; sta a significare che il campione è stato mosso manualmente subito dopo l'estrazione dalla soluzione per tentare di eliminarne l'eccesso;

s = soffio; sta a significare che è stato utilizzato un getto di aria compressa per eliminare l'eccesso di soluzione dal campione.

Va inoltre ricordato che l'ultimo step prima del trattamento termico finale ad alta temperatura per la trasformazione del materiale di partenza in ceramico è uguale in tutti i casi e si tratta di una stabilizzazione in forno a 260 °C per 30 minuti.

In queste primi esami non saranno mostrate fotografie o altri dati relativi ai campioni testati in quanto il lavoro svolto è servito come base per la definizione di una procedura di deposizione. I risultati sono stati omessi per non appesantire troppo la trattazione.

I primi campioni testati presentano più ricoprimenti poiché un unico strato depositato era scarsamente coprente; infatti i campioni denominati inizialmente F1\_6 e F1\_9 erano poco soddisfacenti per cui sono stati trasformati in F1 x 2\_6 e F1 x 2\_9. I primi otto campioni nominati in precedenza sono stati sottoposti al trattamento termico numero 2 in *tabella 14* che di seguito ricordiamo: 1350 °C, 5 °C/min, 1 h.

Da questa prima sperimentazione si sono potute ottenere solamente alcune indicazioni: deporre i campioni senza togliere l'eccesso di soluzione ne provoca un accumulo che durante la trasformazione in ceramico crepa profondamente il coating superficiale; è necessario deporre più strati per garantire una buona copertura; avere uno step intermedio di stabilizzazione a 260 °C tra una deposizione e l'altra porta ad alcuni benefici: il silicone rammollendo si spalma sulla superficie ricoprendola uniformemente e omogeneamente mentre inizia anche a degradare.

Dunque si ha avuto cura di seguire le indicazioni preparando tre nuovi campioni: F5m\_6, F5ms\_6 e F2 x 2m\_9. Il trattamento termico al quale sono stati sottoposti è il numero 3 di *tabella 14* che di seguito ricordiamo brevemente: 1350 °C, 2 °C/min, 1h. Si è scelto una velocità di salita inferiore per dare più tempo al sistema di reagire e adeguarsi evitando la formazione eccessiva di crepe per la fuoriuscita dei gas di decomposizione.

Anche in questo caso si sono ottenute solamente alcune indicazioni utili a definire una precisa tecnica di deposizione: il soffiaggio con aria compressa si è rivelato molto utile mentre la semplice movimentazione è servita ben poco; deporre più di 5 strati è eccessivo in quanto i campioni F5m\_6 e F5ms\_6 mostrano delle crepe sintomatiche di uno spessore del coating troppo elevato; lo step intermedio di stabilizzazione continua a dare buoni risultati.

Queste due prime sperimentazioni sono servite a definire una procedura di deposizione; infatti d'ora in poi tutti i campioni saranno sottoposti a soffiaggio con aria compressa mentre rimarranno come variabili il numero di deposizioni e lo step intermedio di stabilizzazione.

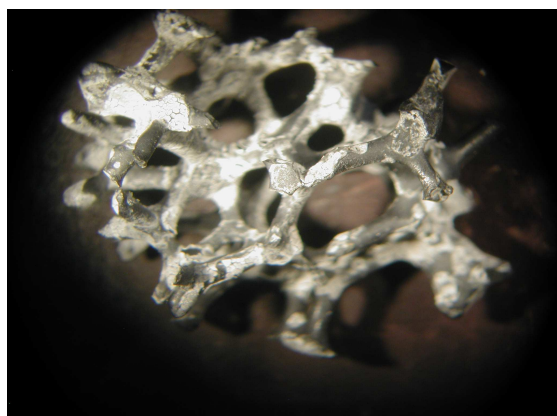
Inoltre una caratteristica che ha distinto tutti i campioni fin qui testati è la presenza di crepe nel coating superficiale. È evidente che la trasformazione del materiale di partenza depositato sopra la schiuma evolva con una diminuzione di massa accompagnata da ritiro. Per migliorare il ricoprimento evitando la formazione di fessurazioni si è deciso di introdurre un filler passivo che funga da riempitivo. È stata scelta la mullite che offre una elevata stabilità



termica, una scarsa reattività verso il sistema in cui è inserita e un coefficiente di dilatazione termica vicino a quello del carburo di silicio (vedi *capitolo 1*).

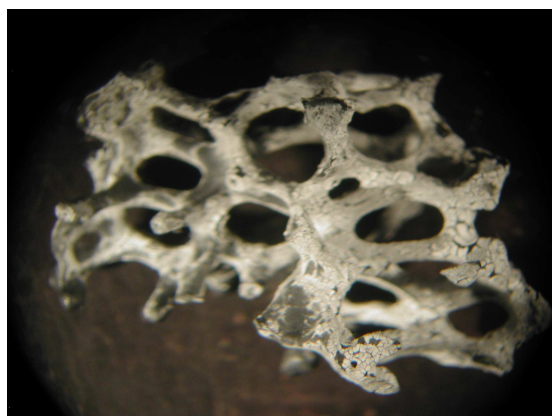
Proseguendo il lavoro intrapreso si sono modificate la ricetta 6 e la ricetta 9: in entrambe è stata aggiunta una quantità di mullite pari al 30 % rispetto alla quantità di silicati. Per il calcolo delle quantità vedi il *capitolo 3*. I campioni preparati sono i seguenti: F2\_10s, F3\_10s, F2\_11s, F2 x 2\_11s, F2 x 2+1\_11s. Dalla ricetta 10 ottenuta modificando la ricetta 6 si depongono un minor numero di strati rispetto ai campioni precedenti F5m\_6, F5ms\_6. Dalla ricetta 11 ottenuta modificando la ricetta 9 si continua ad utilizzare il trattamento termico intermedio di stabilizzazione deponendo lo stesso numero di strati con il campione F2 x 2\_11s; inoltre con gli altri due campioni si vuole avere un confronto con la ricetta 10 e analizzare quale sia il numero migliore di deposizioni. Il trattamento termico adottato è il numero 3 di *tabella 14*. Di seguito vengono mostrate alcune immagini scattate con l'ausilio di un microscopio ottico stereografico ad ingrandimenti di 6,4x, 16x e 40x. Le foto ritraggono i campioni al termine del ciclo di preparazione.

**A**



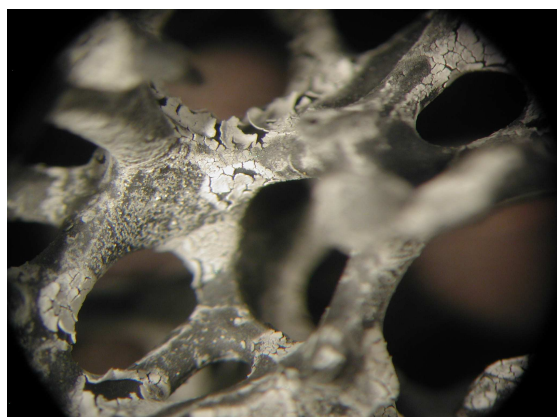
← 15 mm →

**D**



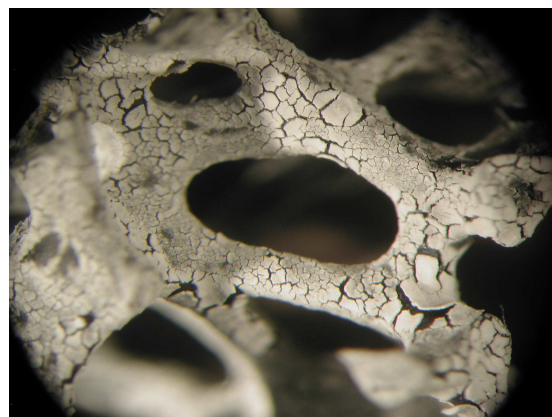
← 15 mm →

**B**



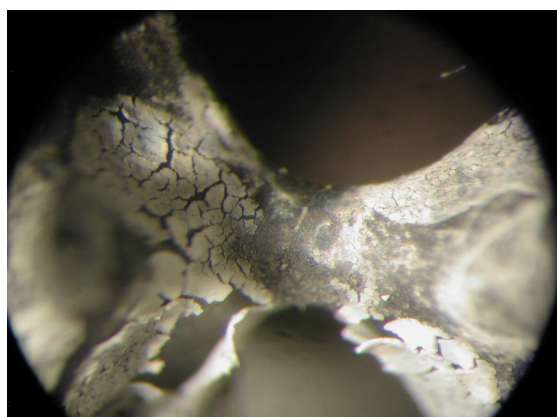
← 10 mm →

**E**



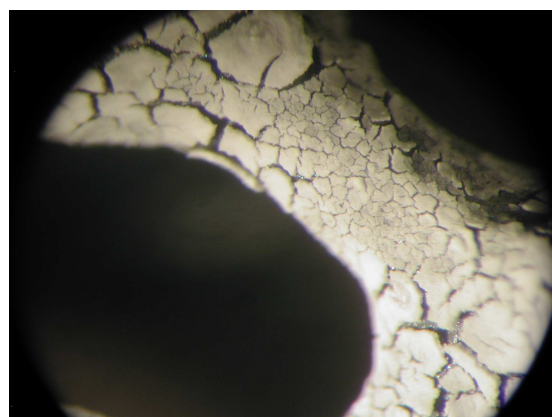
← 10 mm →

**C**



← 5 mm →

**F**



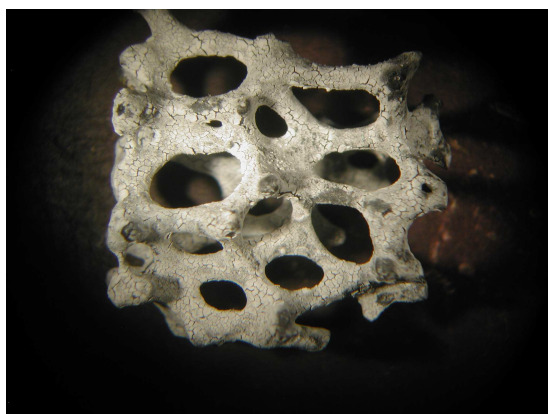
← 5 mm →

**A, B, C → F2\_10s**

**D, E, F → F3\_10s**

**T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h**

**A**



15 mm



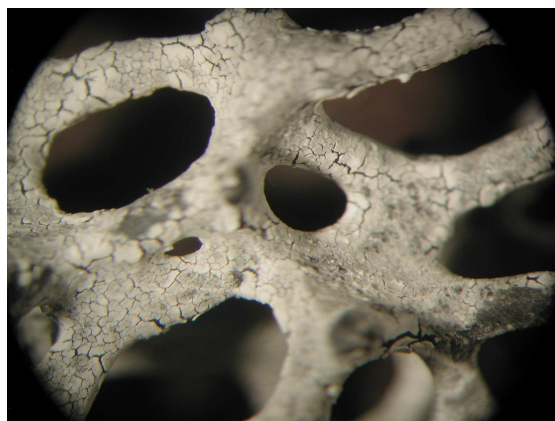
**D**



15 mm



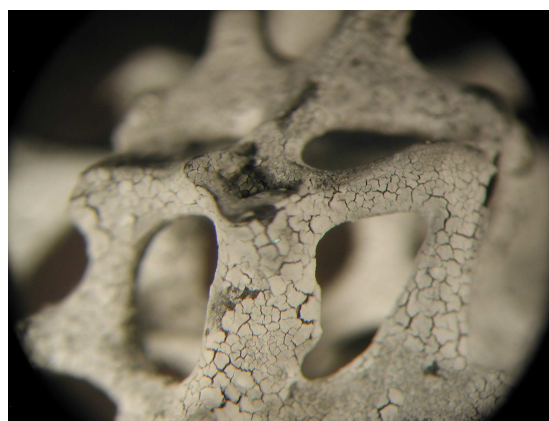
**B**



10 mm



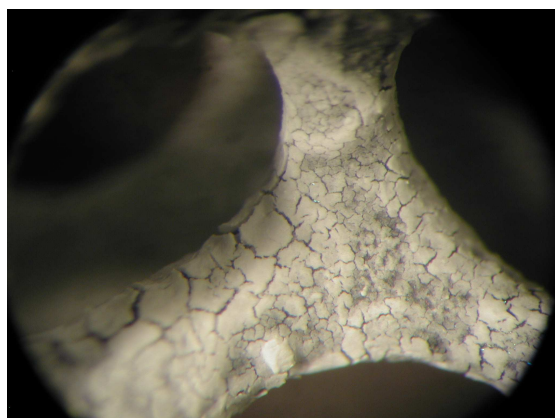
**E**



10 mm



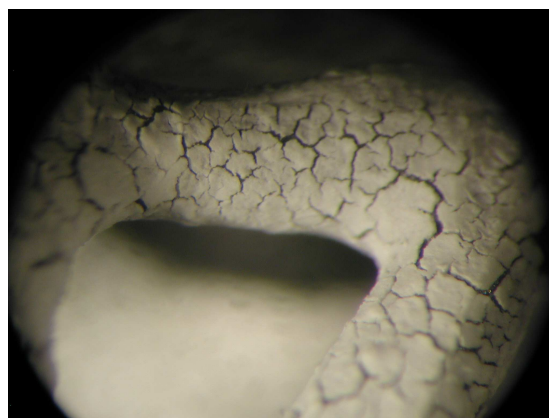
**C**



5 mm



**F**



5 mm



**A, B, C → F2 x 2\_11s**

**D, E, F → F2 x 2+1\_11s**

**T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h**

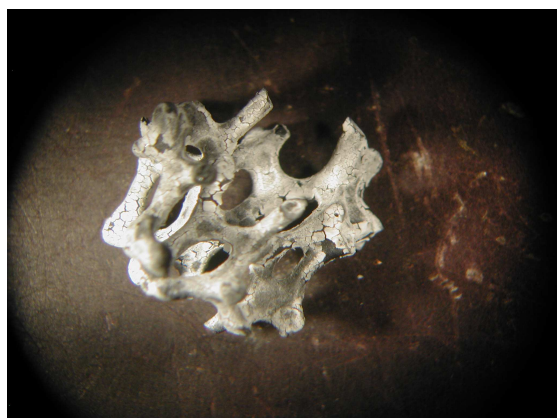
Dalle immagini dei campioni F2\_10s e F3\_10s si evince come sia difficile ottenere dei ricoprimenti superficiali uniformi ed omogenei e come i primi tentativi fossero ancora più deludenti. Tuttavia osservando le foto si notano alcune differenze: il campione F2\_10s ha un coating disomogeneo e disuniforme con delle zone poco coperte; inoltre vi sono zone fortemente crepate e zone che tendono a staccarsi per esfoliazione causata da ritiro. Invece il campione F3\_10s possiede un coating più uniforme e omogeneo sebbene molto criccato.

I risultati ottenuti dai campioni F2 x 2\_11s e F2 x 2+1\_11s sono dei coating più uniformi ed omogenei rispetto ai campioni F2\_10s e F3\_10s. L'aspetto che ha maggiormente influenzato la preparazione dei campioni è la diversa tecnica di deposizione piuttosto che la ricetta utilizzata: infatti l'unica diversità tra la ricetta 10 e la ricetta 11 è la quantità di caolino che si attesta al 10 % nella sei mentre al 20 % nella nove. Inoltre non ci sono grosse differenze tra i campioni depositi dalla ricetta 11.

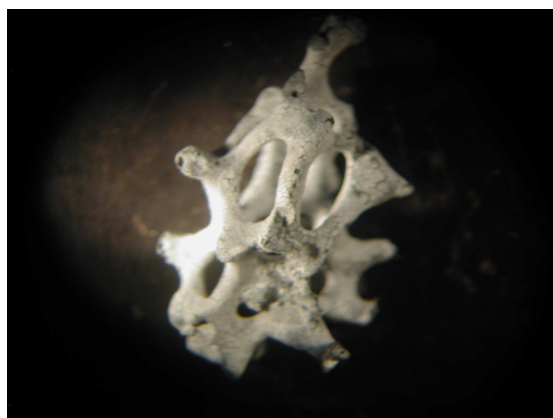
Dalle ricette 10 e 11 possiamo trarre le seguenti conclusioni: l'aggiunta di mullite aiuta la formazione di un coating più uniforme ed omogeneo, lo step intermedio di stabilizzazione a 260 °C conferma buoni risultati, il numero di strati da deporre per garantire una buon coating si attesta tra i quattro e i cinque. Con queste indicazioni si è passati alle ricette 12 e 13 con un contenuto di mullite pari al 50 % rispetto ai silicati (vedi *capitolo 3*). Dalle sospensioni si sono depositi quattro campioni: F2 x 2\_12s, F2 x 2+1\_12s, F2 x 2\_13s, F2 x 2+1\_13s. Il trattamento termico finale è ancora una volta il numero 3 di *tabella 14*. Da ricordare che le ricette 12 e 13 derivano rispettivamente dalla 6 e dalla 9.

Dalle immagini dei campioni F2 x 2\_12s e F2 x 2\_13s si nota solamente un piccolo miglioramento rispetto ai campioni F2\_10s e F3\_10s. Entrambi i substrati dei campioni sono quasi completamente coperti dal coating, tuttavia il film superficiale risulta ancora fortemente criccato. Inoltre il campione F2 x 2\_12s mostra ancora delle zone soggette ad esfoliazione ed una disuniformità visibile ad occhio nudo. La migliore uniformità, omogeneità e copertura è offerta dal campione F2 x 2\_12s. Le foto dei campioni F2 x 2\_13s e F2 x 2+1\_13s mostrano dei buoni miglioramenti in termini di copertura, uniformità e omogeneità ma continuano ad esserci vistose cricche. Dall'ingrandimento maggiore del campione F2 x 2+1\_13s osservando attentamente si può notare come cinque ricoprimenti siano eccessivi. Tuttavia i campioni F2 x 2\_13s e F2 x 2+1\_13s sono sicuramente i migliori fino ad ora ottenuti.



**A**

15 mm

**D**

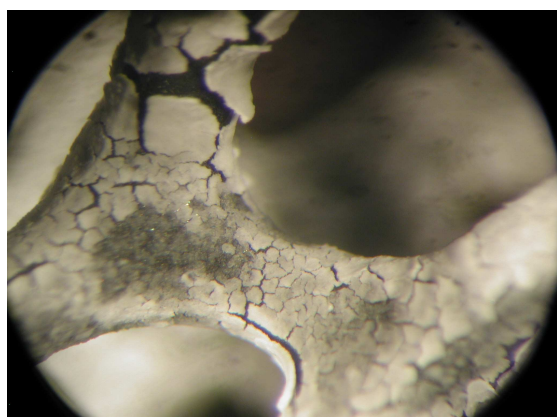
15 mm

**B**

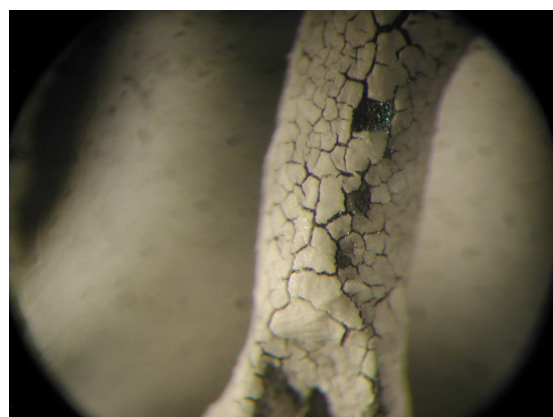
10 mm

**E**

10 mm

**C**

5 mm

**F**

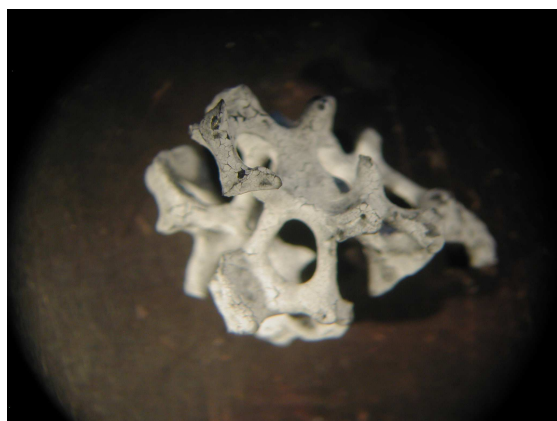
5 mm



**A, B, C → F2 x 2\_12s**

**D, E, F → F2 x 2+1\_12s**

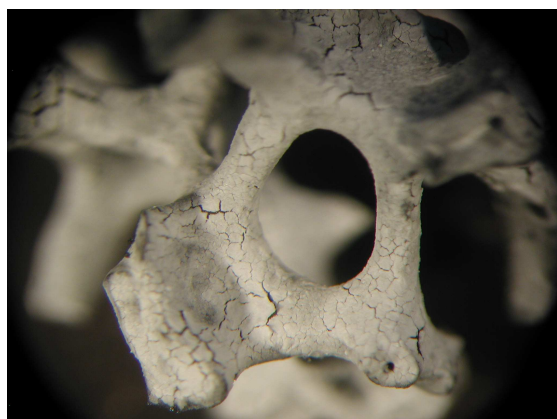
**T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h**

**A**

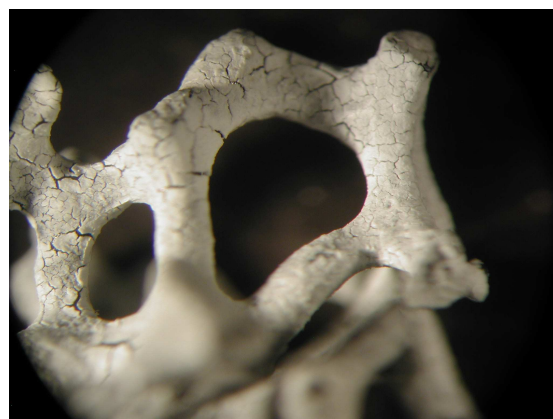
15 mm

**D**

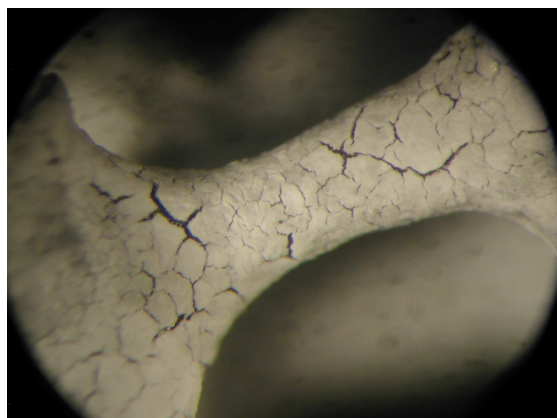
15 mm

**B**

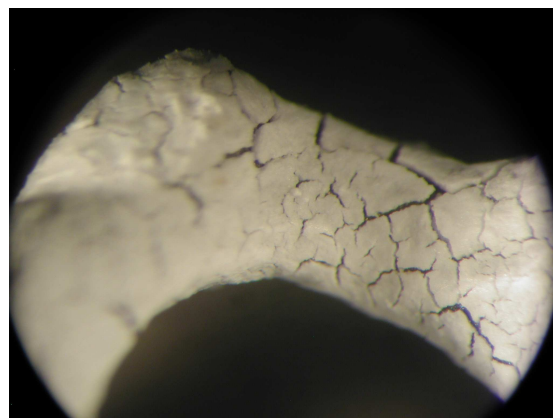
10 mm

**E**

10 mm

**C**

5 mm

**F**

5 mm



**A, B, C → F2 x 2\_13s**

**D, E, F → F2 x 2+1\_13s**

**T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h**

Visti i risultati si è deciso di proseguire con la ricetta 14 derivante dalla nove tralasciando la ricetta 14bis derivante dalla sei. Nella sospensione 14 viene aggiunta una quantità di mullite pari al 70 % rispetto ai silicati (vedi *capitolo 3*). I campioni preparati sono: F2 x 1\_14s, F2 x 2\_14s, F2 x 2+1\_14s sottoposti al trattamento termico 3 della *tabella 14*.

**A**



15 mm



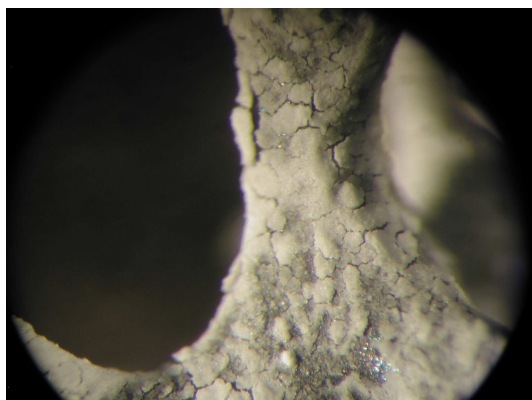
**B**



10 mm



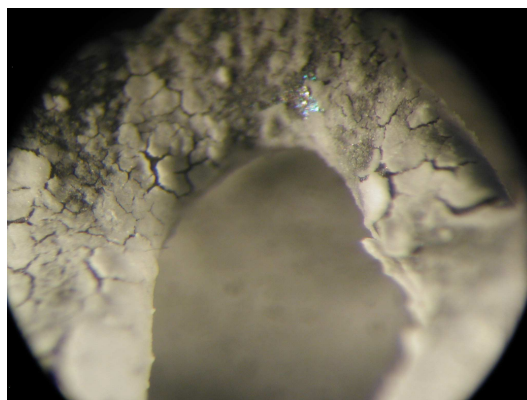
**C**



5 mm



**D**



5 mm



**A, B, C → F2 x 2+1\_14s**  
**T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h**



**A**



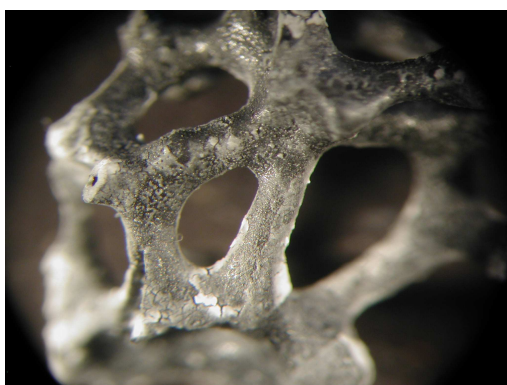
← 15 mm →

**D**



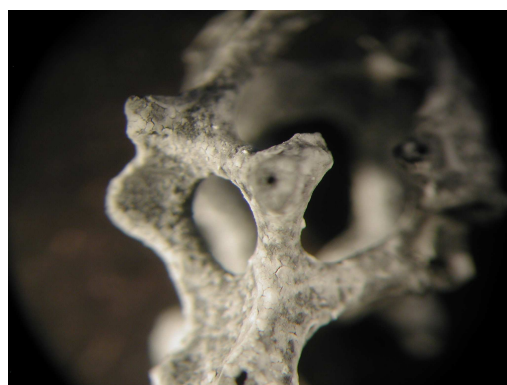
← 15 mm →

**B**



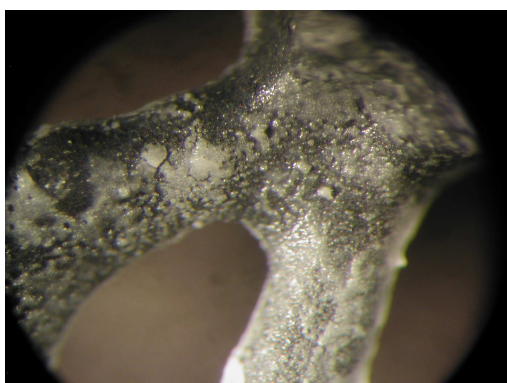
← 10 mm →

**E**



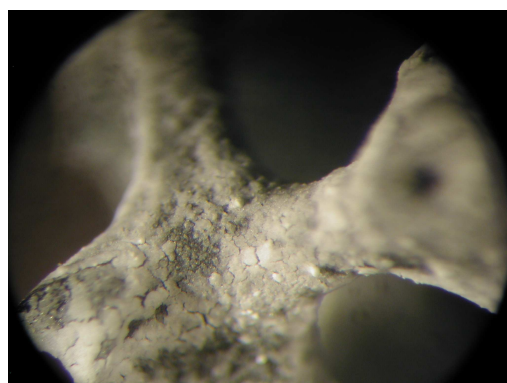
← 10 mm →

**C**



← 5 mm →

**F**



← 5 mm →

**A, B, C → F2 x 1\_14s**

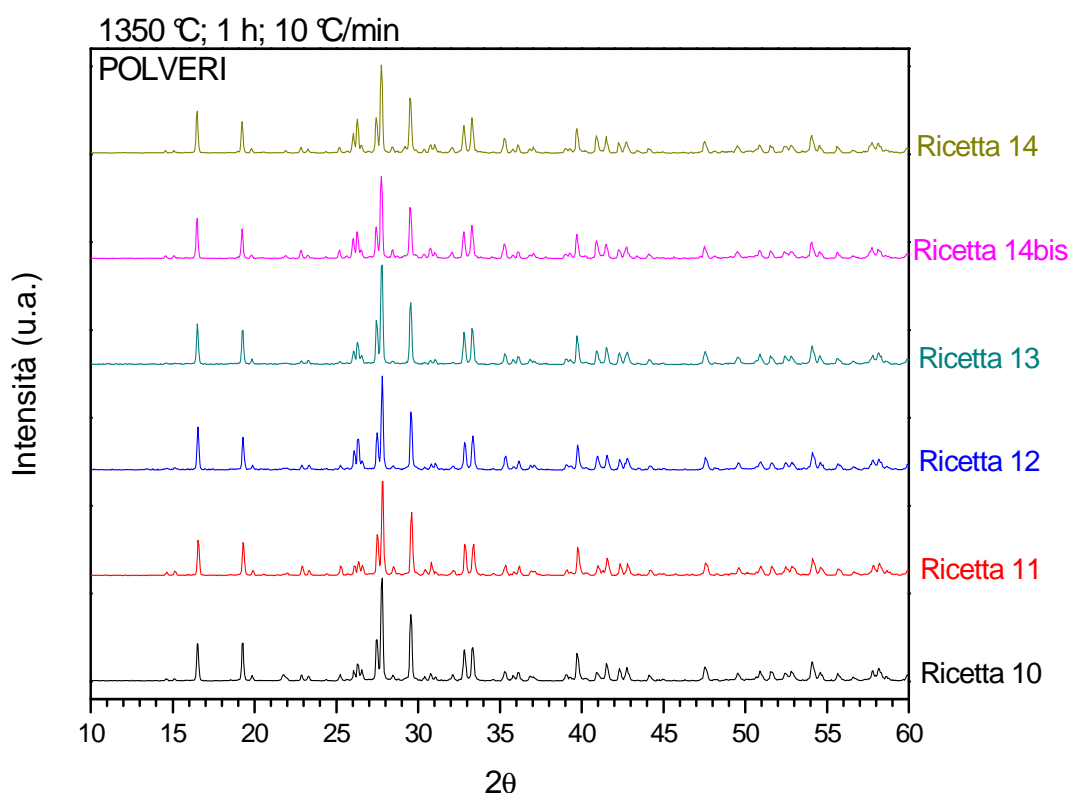
**D, E, F → F2 x 2\_14s**

**T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h**

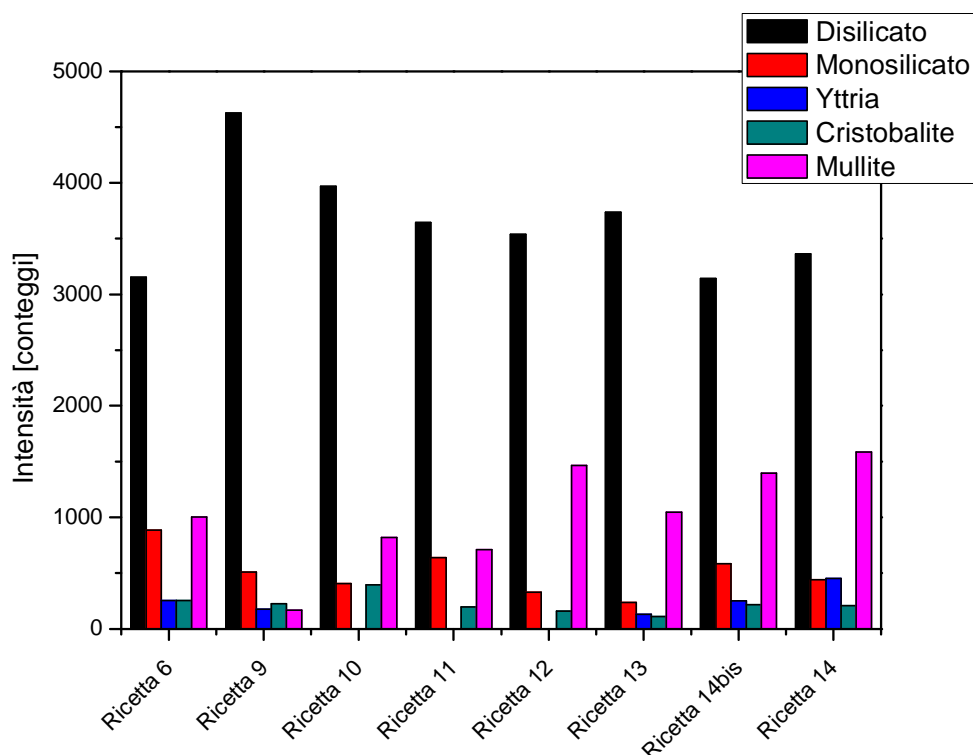


Le immagini raccolte per i campioni F2 x 1\_14s, F2 x 2\_14s, F2 x 2+1\_14s mostrano un film scarsamente depositato ma che aumenta con il numero delle deposizioni. Nel campione F2 x 1\_14s la copertura è scarsa ma non ci sono crepe; nel campione F2 x 2\_14s migliora la copertura e lo strato superficiale è ancora privo di cricche; nel campione F2 x 2+1\_14s l'eccesso di spessore depositato porta ad ottenere un film superficiale criccato.

Per completare la caratterizzazione dei campioni e verificare la formazione del disilicato di ittrio sono state preparate le polveri dalla ricetta 10 alla ricetta14 e sottoposte a diffrazione di raggi x. Il trattamento termico è lo stesso usato nei coating ovvero il numero 3 di *tabella 14*. Di seguito in *figura 30* e *figura 31* sono riportati gli spettri di diffrazione delle polveri e la valutazione dell'intensità dei picchi.



**Figura 30: confronto degli spettri di diffrazione delle ricette 10, 11, 12, 13, 14bis, 14.**



**Figura 31: valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle ricette 10, 11, 12, 13, 14bis, 14.**

Da porre molta attenzione ,come già detto in precedenza, all'altezza dell'istogramma della mullite della ricetta 6 in *figura 31*: la valutazione viene effettuata su di un picco in comune con il disilicato per cui la sua intensità va adeguatamente diminuita. Considerando che la ricetta 6 contiene la metà della quantità di caolino rispetto alla ricetta 9 si potrebbe prendere come riferimento l'altezza dell'istogramma della mullite della ricetta 9 e dimezzarlo.

In *figura 31* sono riportate anche la ricetta 6 e la ricetta 9 utilizzate come base per tutte le altre ricette: i numeri 10, 12 ,14bis prendono come riferimento la ricetta 6 mentre i numeri 11, 13, 14 prendono come riferimento la ricetta 9. Partendo dalla sospensione base sono state aggiunti il 30, 50 e 70 % di mullite rispettivamente per 10-11, 12-13 e 14bis-14.

Osservando la *figura 30* e la *figura 31* possiamo notare:

- gli spettri di diffrazione sono tutti molto simili: mantenendo lo stesso trattamento termico ma aggiungendo la mullite abbiamo ugualmente la formazione del disilicato di ittrio;
- come le ricette 11, 13, 14 derivanti dalla numero nove calino l'intensità del picco del disilicato aggiungendo una maggiore quantità di mullite;
- come le ricette 10, 12, 14bis derivanti dalla numero sei aumentino l'intensità del picco del disilicato aggiungendo una maggiore quantità di mullite. La maggiore crepatura

dei coating superficiali per i campioni depositi con queste ricette potrebbe essere dovuta alla maggiore formazione di disilicato non compensata dal filler passivo.

- passando dal 30 % al 70 % di mullite il sistema fatica a consumare completamente la ittria e la silice contribuendo alla minore formazione dei silicati di ittrio.

Finora i campioni migliori sono il F2 x 1\_14s, F2 x 2\_14s, F2 x 2+1\_14s, F2 x 2\_13s che però mostrano ancora diverse debolezze. Per migliorare il coating si è deciso di eseguire una doppia ceramizzazione: i campioni migliori appena nominati vengono sottoposti ad un nuovo ciclo di deposizioni esattamente uguale al precedente. Ad esempio il campione F2 x 2\_14s sarà nuovamente coperto con quattro deposizioni totali, uno step intermedio di stabilizzazione ed uno finale a 260 °C per concludere con il trattamento termico a 1350 °C. Si potrà riassumere il nome del campione in questo modo (F2 x 2\_14s)x2.

Riassumendo i campioni preparati sono (F2 x 1\_14s)x2, (F2 x 2\_14s)x2, (F2 x 2+1\_14s)x2, (F2 x 2\_13s)x2 utilizzando come base quelli già depositi e mostrati nelle immagini sopra riportate. Il trattamento termico finale è il numero 3 di *tabella 14*.

A



15 mm



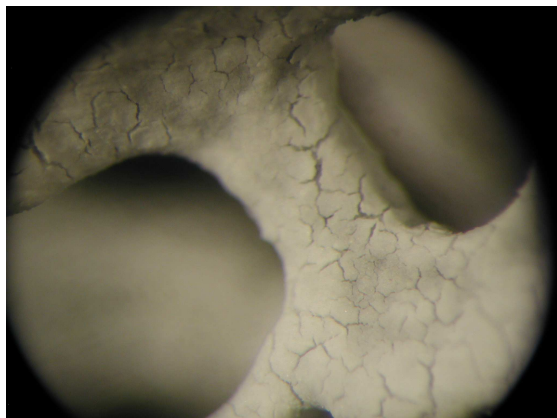
B



10 mm



C



5 mm



**A, B, C → (F2 x 2+1\_14s)x2**

**T. T. 1350 °C + 1350 °C**

**A**



15 mm



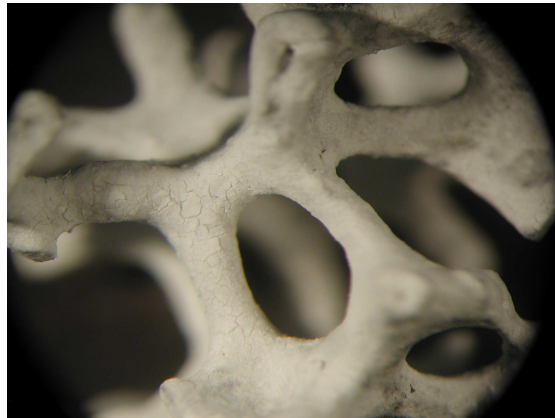
**D**



15 mm



**B**



10 mm



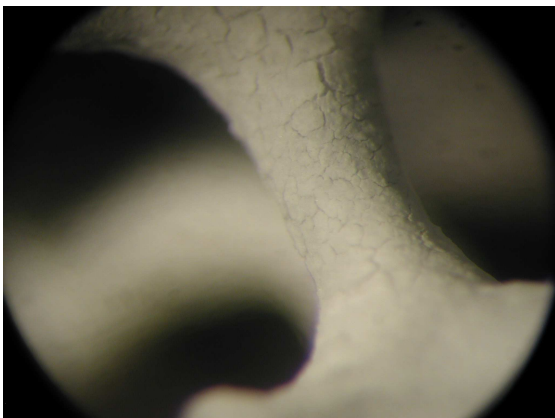
**E**



10 mm



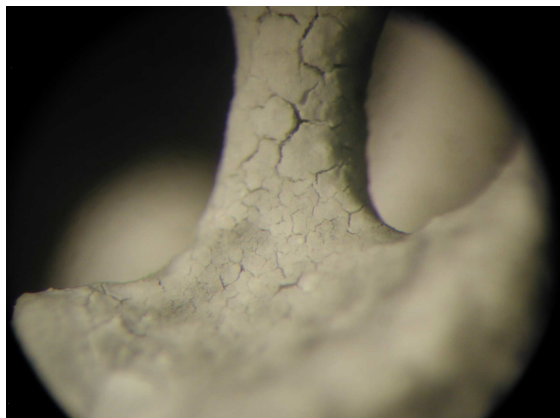
**C**



5 mm



**F**



5 mm



**A, B, C → (F2 x 2\_13s)x2**

**D, E, F → (F2 x 2\_14s)x2**

**T. T. 1350 °C + 1350 °C**

Le immagini si riferiscono solamente ai campioni (F2 x 2\_14s)x2, (F2 x 2+1\_14s)x2, (F2 x 2\_13s)x2 ritenuti i migliori. Confrontando le foto degli stessi campioni F2 x 2\_14s, F2 x 2+1\_14s, F2 x 2\_13s ma sottoposti ad un singolo trattamento termico si nota l'efficacia di un secondo ciclo di deposizione. Infatti le crepe visibili dopo il primo trattamento termico sono state ricoperte dalle deposizioni del secondo ciclo. Il risultato finale è un ricoprimento uniforme ed omogeneo che copre adeguatamente il substrato.

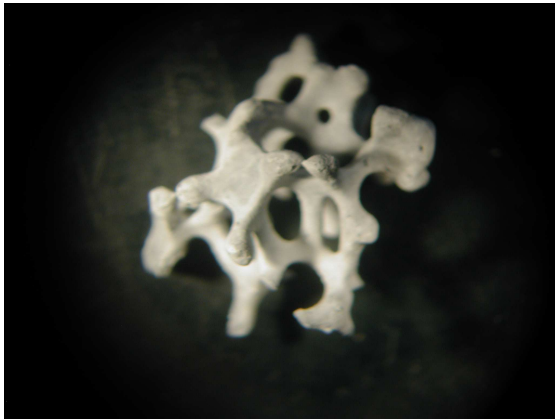
Raffrontando invece i campioni (F2 x 2\_14s)x2, (F2 x 2+1\_14s)x2, (F2 x 2\_13s)x2 tra di loro si nota che il migliore in assoluto è (F2 x 2\_13s)x2 anche se in ogni caso vi è ancora la presenza di cricche e crepe. Questi difetti caratterizzano maggiormente la superficie degli altri due campioni sebbene il loro miglioramento con il secondo ciclo sia stato notevole.

Allo scopo di perfezionare ulteriormente i ricoprimenti si è intervenuti sul trattamento termico finale: viene mantenuta la doppia ceramizzazione ma il primo ciclo si completa con un trattamento a 1250° C seguito dal secondo ciclo con trattamento standard a 1350 °C. Il trattamento termico appena descritto è stato definito T.T. 5 nella *tabella 14 del capitolo 3*. Il primo passaggio a 1250 °C ha lo scopo di crepare meno i ricoprimenti mentre nel secondo passaggio a 1350 °C si vuole portare il sistema a completa trasformazione.

Seguendo le indicazioni ottenute dal precedente lavoro si sono preparati i campioni (F2 x 2\_13s)x2, (F2 x 2+1\_13s)x2, (F2 x 2\_14s)x2, (F2 x 2+1\_14s)x2 usando il trattamento termico numero 5 di *tabella 14*. Di seguito sono mostrate le immagini di uno stesso campione scattate dopo il primo ciclo a 1250 °C nella colonna di sinistra e al completamento di tutto il ciclo nella colonna di destra.

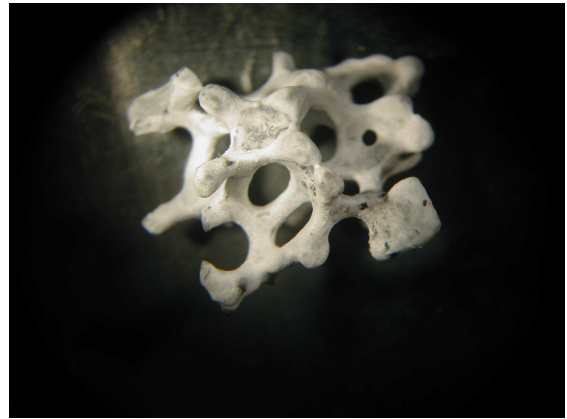


**A**



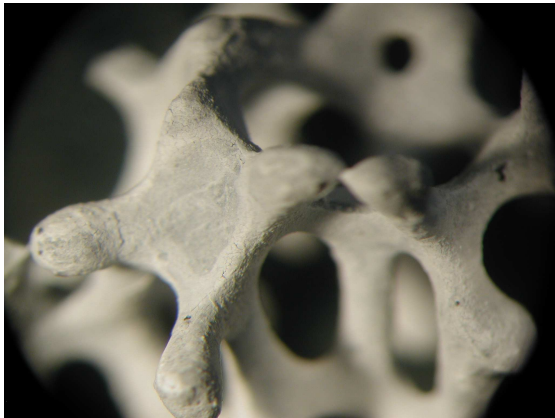
← 15 mm →

**D**



← 15 mm →

**B**



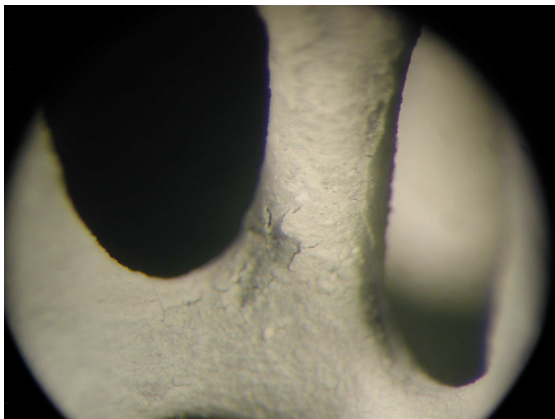
← 10 mm →

**E**



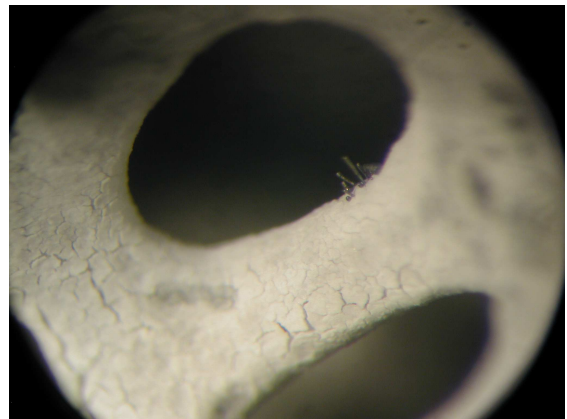
← 10 mm →

**C**



← 5 mm →

**F**

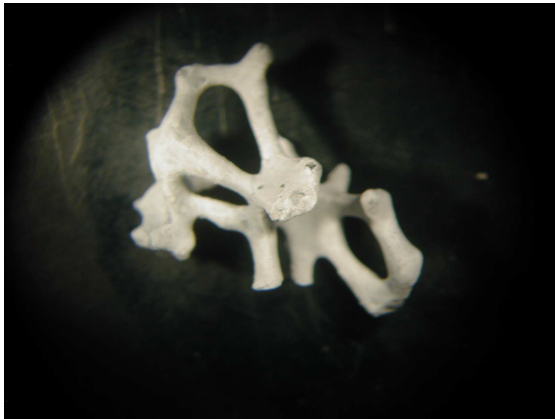


← 5 mm →

**A, B, C → (F2 x 2\_13s)x2, T. T. 1250 °C**

**D, E, F → (F2 x 2\_13s)x2, T. T. 1250 °C + 1350 °C**

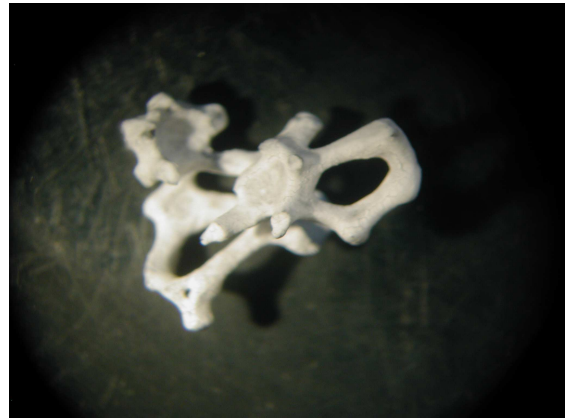
**A**



15 mm



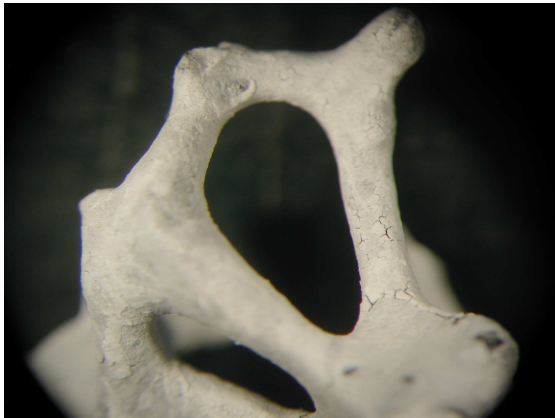
**D**



15 mm



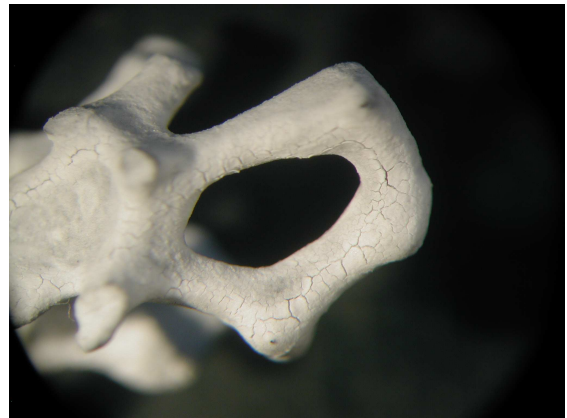
**B**



10 mm



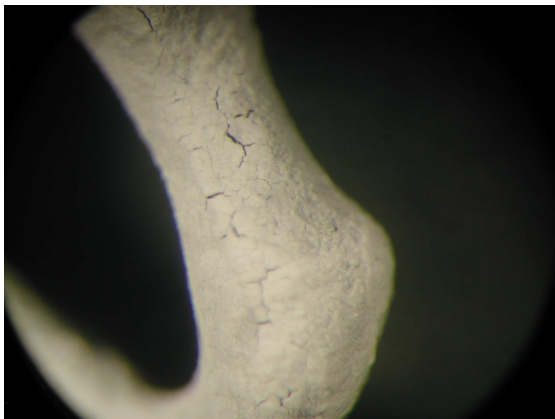
**E**



10 mm



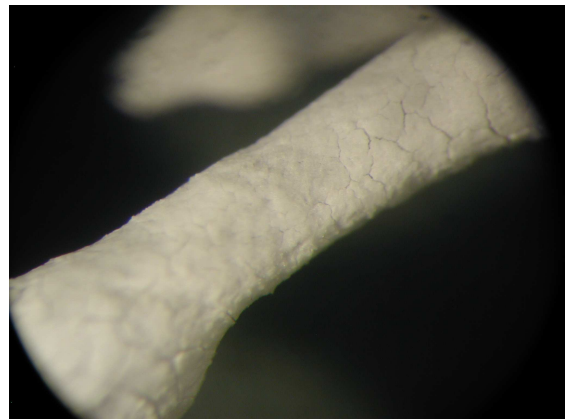
**C**



5 mm



**F**



5 mm



**A, B, C → (F2 x 2\_14s)x2, T.T. 1250 °C**

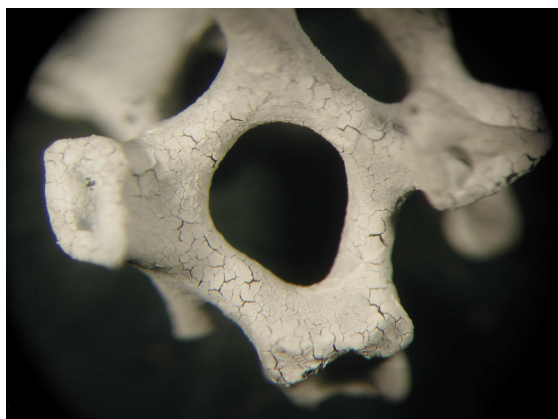
**D, E, F → (F2 x 2\_14s)x2, T.T. 1250 °C + T.T. 1350 °C**

**A**

15 mm

**D**

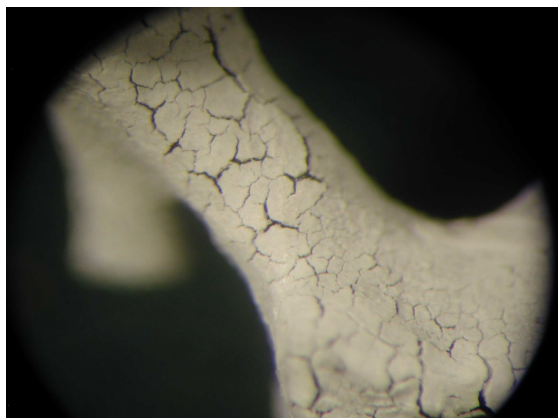
15 mm

**B**

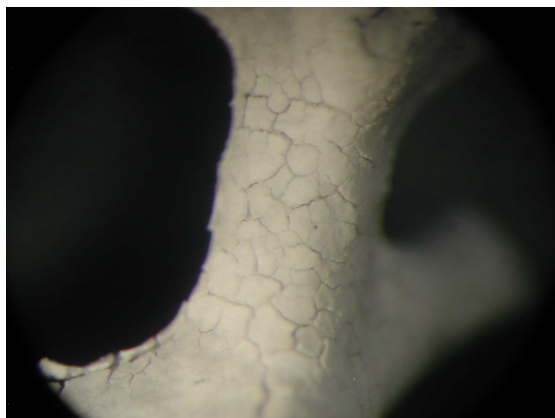
10 mm

**E**

10 mm

**C**

5 mm

**F**

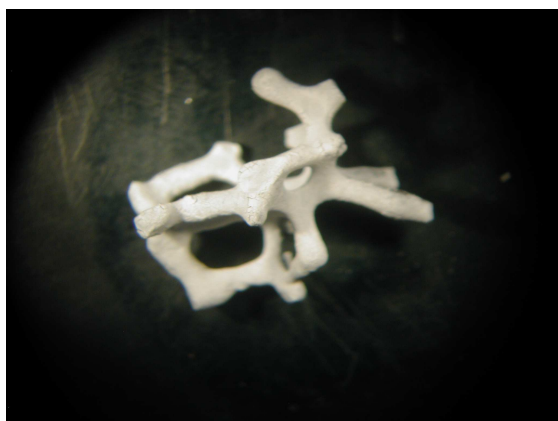
5 mm



**A, B, C → (F2 x 2+1\_13s)x2, T. T. 1250 °C**

**D, E, F → (F2 x 2+1\_13s)x2, T. T. 1250 °C + 1350 °C**



**A**

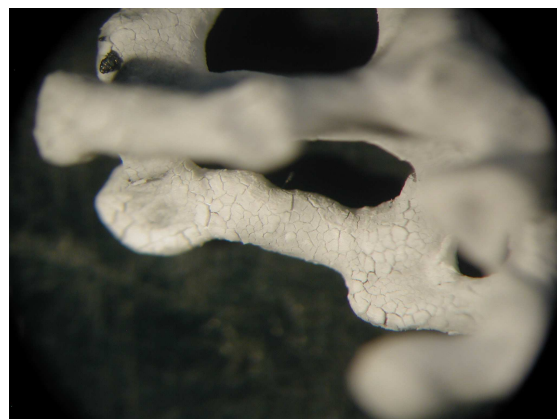
15 mm

**D**

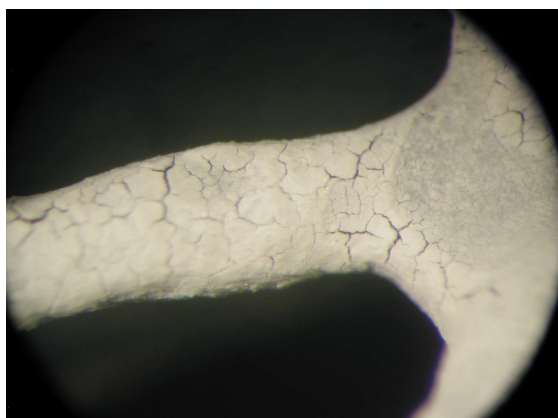
15 mm

**B**

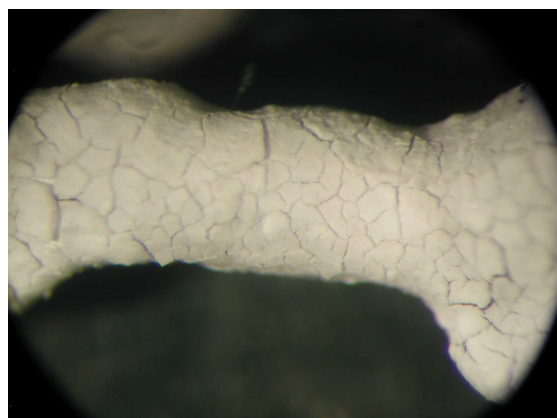
10 mm

**E**

10 mm

**C**

5 mm

**F**

5 mm



**A, B, C → (F2 x 2+1\_14s)x2, T.T. 1250 °C**

**D, E, F → (F2 x 2+1\_14s)x2, T.T. 1250 °C + T.T. 1350 °C**

Dalle immagini dei campioni (F2 x 2\_13s)x2, (F2 x 2+1\_13s)x2, (F2 x 2\_14s)x2, (F2 x 2+1\_14s)x2 sopra riportate si nota immediatamente come (F2 x 2+1\_13s)x2, (F2 x 2+1\_14s)x2 siano i peggiori: infatti già dopo il trattamento termico a 1250 °C mostrano crepe diffuse e profonde che tuttavia dopo il secondo ciclo di ricoprimenti vengono occluse ma la trasformazione in ceramico accomunata ad un eccessivo spessore depositato provoca la formazione di vistose crepe.

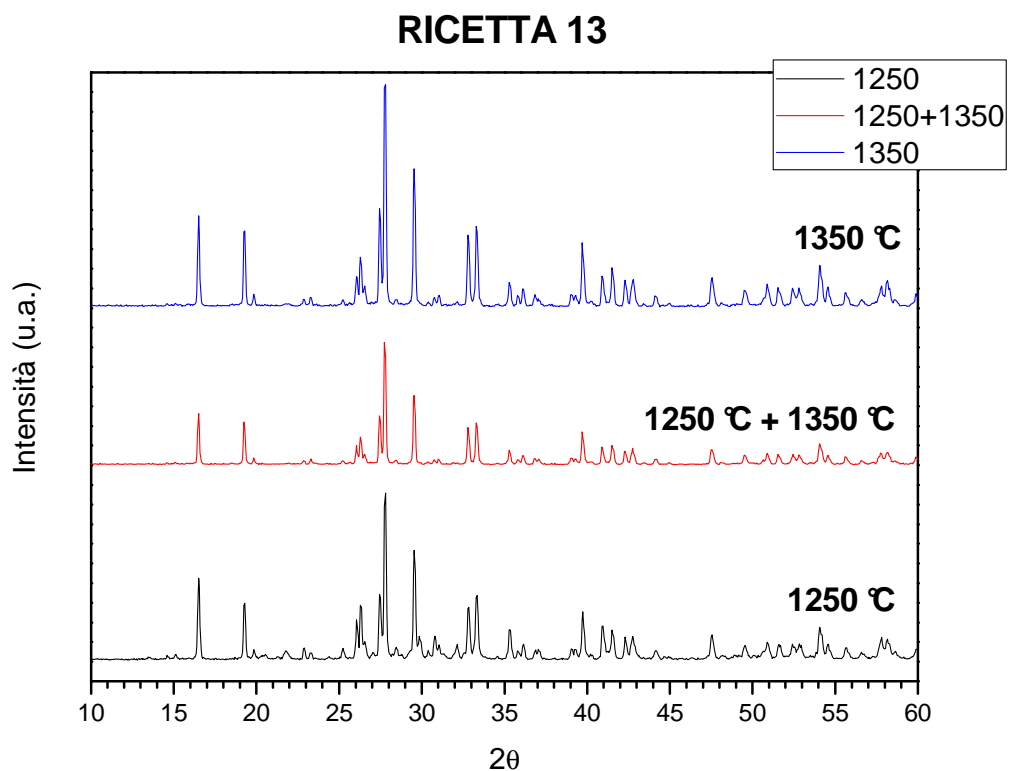
I migliori sono (F2 x 2\_13s)x2 e (F2 x 2\_14s)x2: dopo il trattamento a 1250 °C il ricoprimento di entrambi è ben adeso, uniforme e omogeneo; comunque si possono vedere alcune zone in cui data la manualità delle operazioni di dipping e soffiaggio, vi è un accumulo di sospensione che si traduce in porzioni di coating crepato. Un'altra motivazione che giustifica la doppia ceramizzazione è proprio quella di mediare i difetti dovuti alla manualità sull'intero campione. Al termine del doppio trattamento termico i campioni si discostano leggermente: infatti il campione (F2 x 2\_14s)x2 è ben coperto in ogni sua parte da un coating omogeneo, uniforme e con scarse cricche; tuttavia permangono zone difettose essenzialmente dovute alla manualità dell'operatore. Invece nel campione (F2 x 2\_13s)x2 la copertura del coating è meno omogenea e uniforme anche se sono visibili ben poche crepe.

Nei due campioni (F2 x 2\_13s)x2 e (F2 x 2\_14s)x2 si è vista l'efficacia del doppio trattamento termico consentendo di raggiungere un coating superficiale uniforme, omogeneo e relativamente privo di cricche. Tra i campioni il (F2 x 2\_14s)x2 è il migliore.

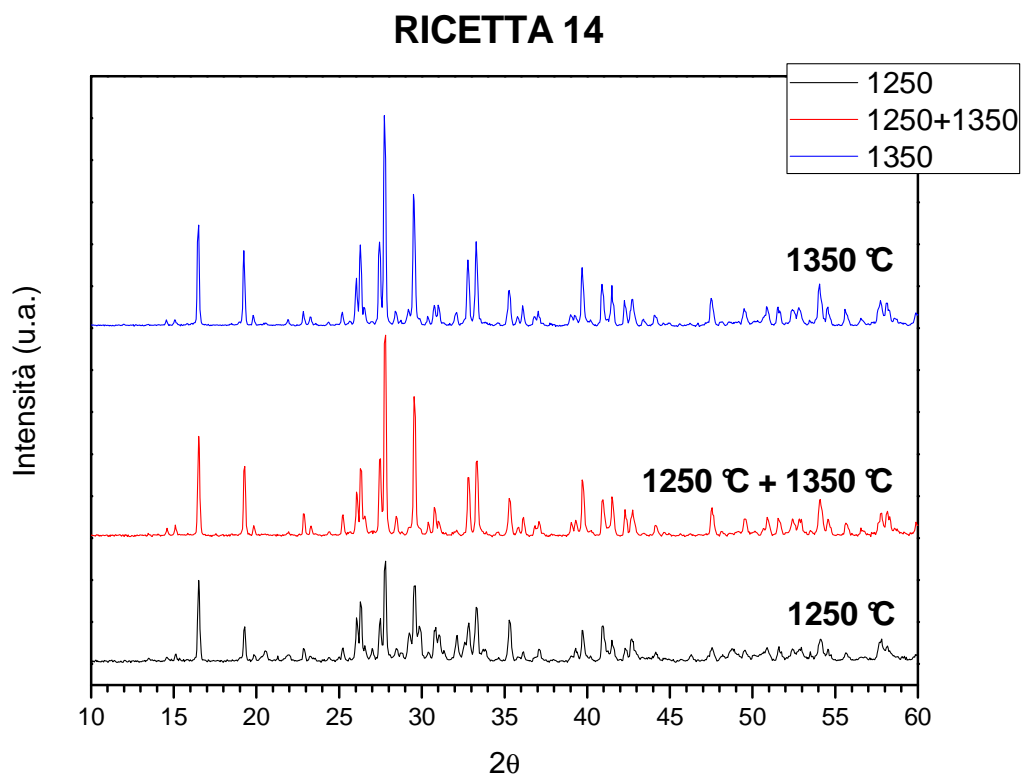
Un ulteriore confronto si può effettuare tra i campioni sottoposti al trattamento termico 1350 °C + 1350 °C e quelli sottoposti al trattamento termico 1250 °C + 1350 °C:

raffrontando le immagini sopra riportate del campione (F2 x 2\_13s)x2 si nota come i migliori risultati siano stati ottenuti per la ricetta 13 con il trattamento termico 1350 °C + 1350 °C; invece per il campione (F2 x 2\_14s)x2 si raggiungono le migliori prestazioni con il trattamento termico 1250 °C + 1350 °C.

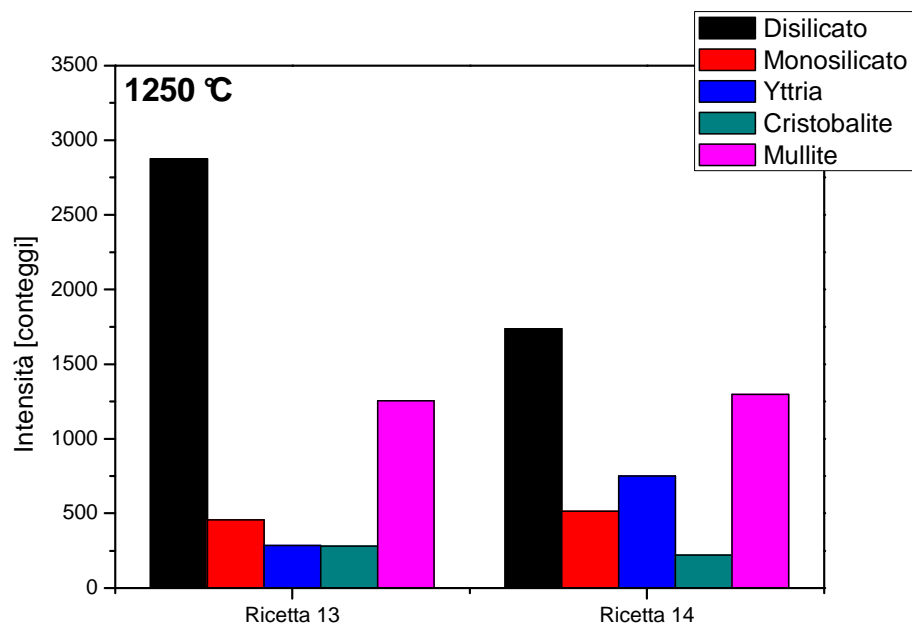
Di seguito vengono riportati in *figura 32* e in *figura 33* gli spettri di diffrazione rispettivamente della ricetta 13 e della ricetta 14. La diffrazione è avvenuta su polveri preparate seguendo i tre diversi trattamenti termici precedentemente usati per i coating: il trattamento numero 3, numero 4 e numero 5 di *tabella 14*. In questo modo si vuole verificare la formazione della fase disilicato di ittrio. Per maggiore chiarezza vengono mostrati in *figura 34*, *figura 35* e *figura 36* i confronti dell'altezza dei picchi delle fasi principali.



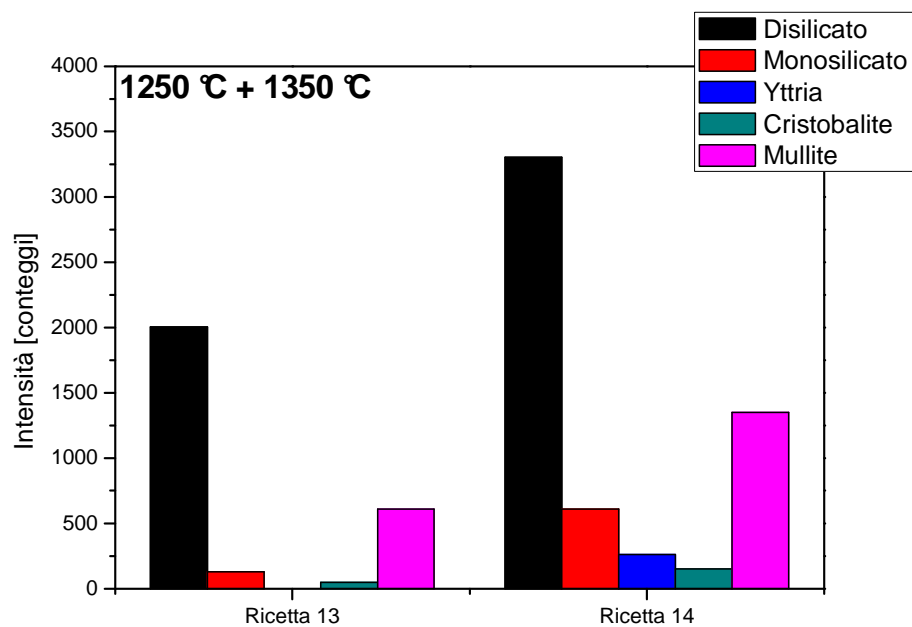
**Figura 32: confronto tra gli spettri di diffrazione della polvere ottenuta dalla ricetta 13 e trattata a tre diverse temperature.**



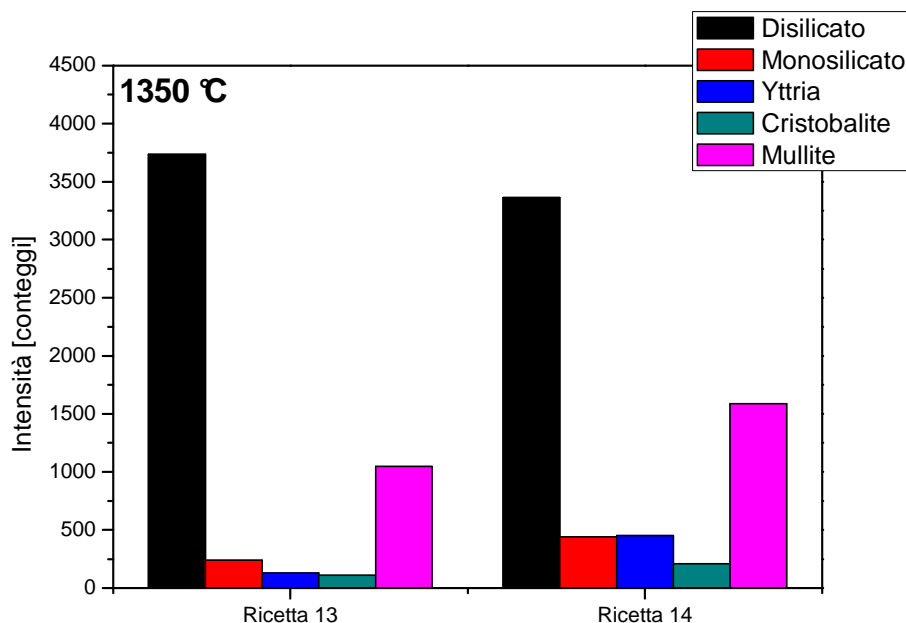
**Figura 33: confronto tra gli spettri di diffrazione della polvere ottenuta dalla ricetta 14 e trattata a tre diverse temperature.**



**Figura 34: : valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle polveri sottoposte a trattamento termico 1250 °C.**



**Figura 35: valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle polveri sottoposte a doppio trattamento termico 1250 °C + 1350 °C.**



**Figura 36: valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle polveri sottoposte a doppio trattamento termico 1350 °C.**

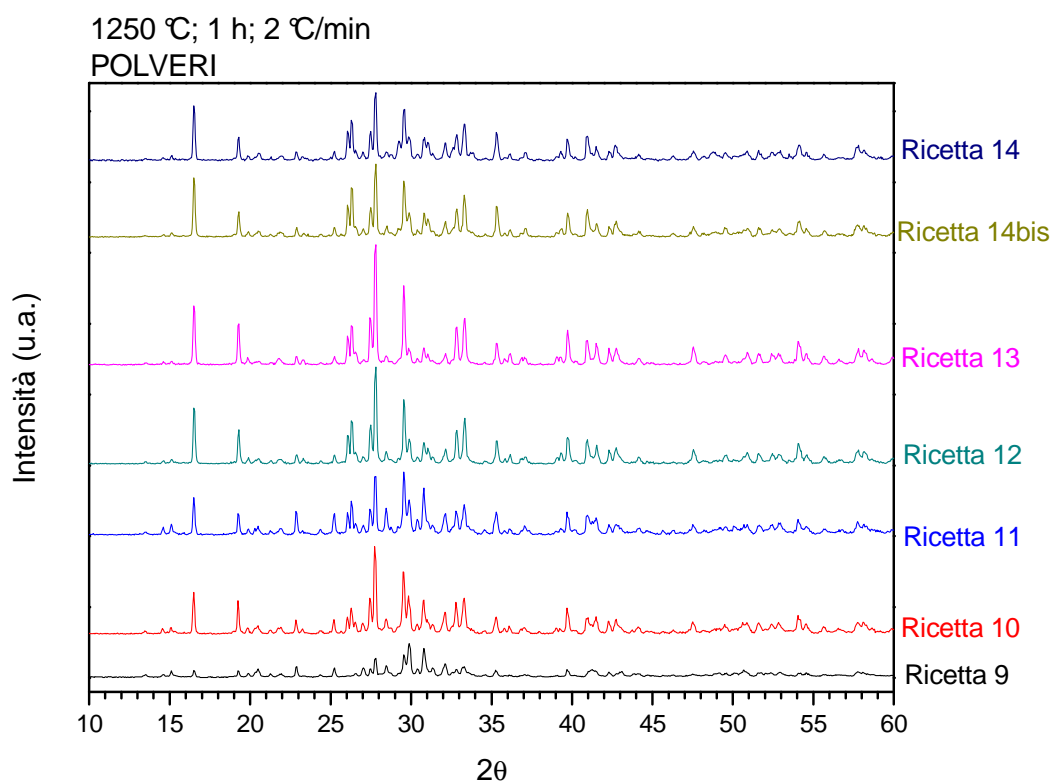
Osservando le *figure 34, 35 e 36* si nota come in tutti i casi vi sia la formazione di disilicato di ittrio. Tuttavia vi sono alcune differenze:

- con il trattamento termico a 1250 °C la ricetta 13 presenta già una buona intensità dei picchi del disilicato indice di una trasformazione quasi del tutto completa; invece nella ricetta 14 l'intensità dei picchi è minore e la formazione del disilicato non è completa come lo dimostra il picco della ittria. A conferma della bontà della ricetta 13 si osservi il campione (F2 x 2\_13s)x2 dopo solo il primo trattamento termico a 1250 °C, le cui immagini sono proposte sopra: il ricoprimento è uniforme, omogeneo e privo di cricche; si notano solamente alcuni difetti attribuibili alla manualità dell'operatore.
- con il trattamento termico 1250 °C + 1350 °C la ricetta 13 subisce un netto calo dell'intensità dei picchi mentre la ricetta 14 raggiunge una più completa trasformazione con i picchi del disilicato maggiormente intensi. Anche in questo caso se si confrontano i campioni (F2 x 2\_13s)x2 e (F2 x 2\_14s)x2 dopo il trattamento termico a 1250 °C + 1350 °C si nota che il primo subisce un netto degrado del coating superficiale mentre il secondo migliora coprendo i difetti dei primi ricoprimenti.
- con il trattamento termico a 1350 °C entrambe le ricette mostrano una netta formazione di disilicato di ittrio. Osservando i picchi della ittria e della cristobalite si nota come la ricetta 13 consumi maggiormente questi elementi mentre nella ricetta 14

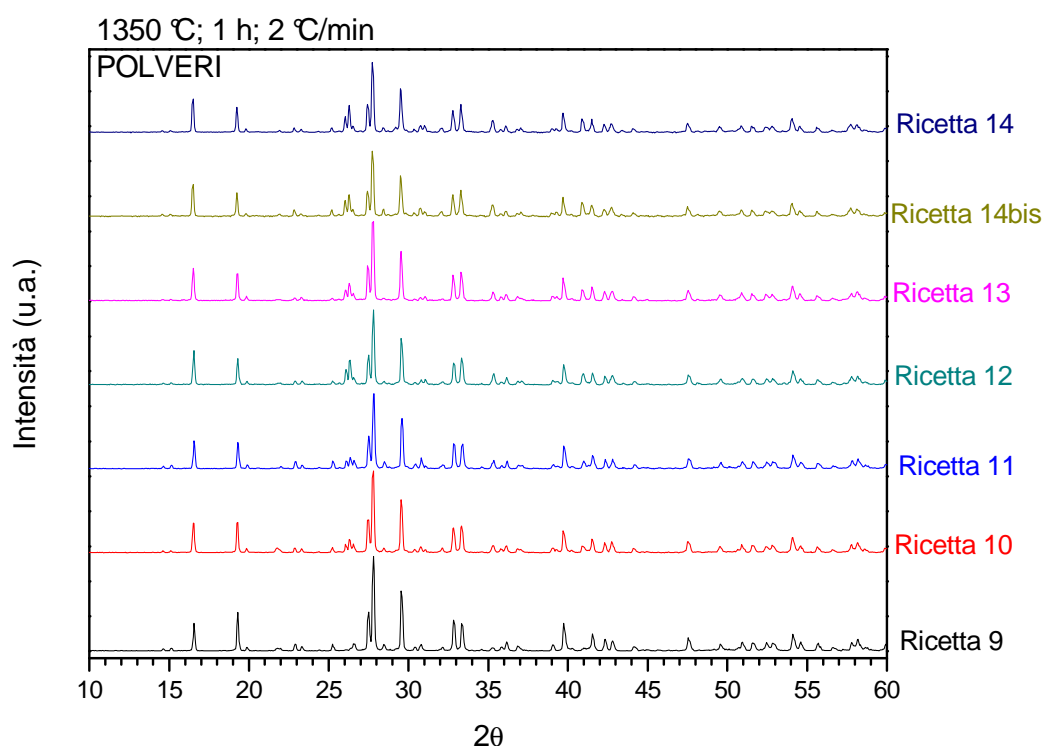
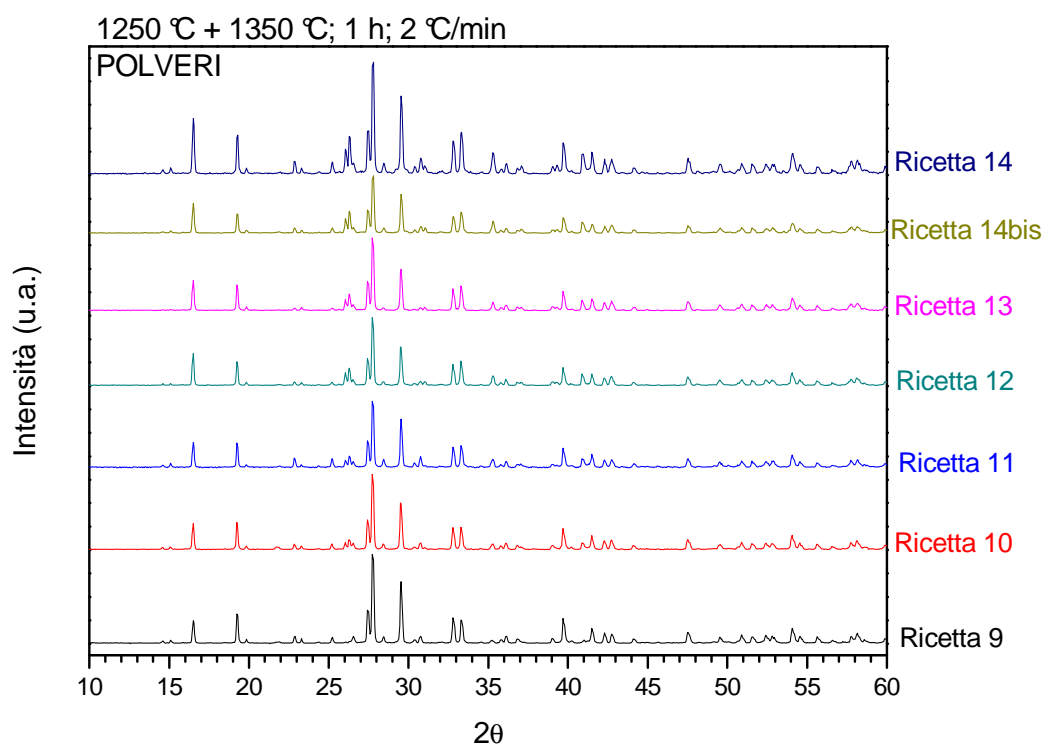
ne rimanga un residuo più cospicuo. Questo comportamento può essere attribuito alla quantità di mullite aggiunta che limita la formazione dei silicati rallentando l'incontro tra la ittria e la silice.

L'indagine xrd conferma le osservazioni date sui coating dei campioni (F2 x 2\_13s)x2 e (F2 x 2\_14s)x2: con il trattamento termico 1250 °C i migliori risultati si ottengono con la ricetta 13 mentre invece con il trattamento termico 1250 °C + 1350 °C sono dati dalla ricetta 14. Per entrambe il giudizio è valido sia in termini di uniformità, omogeneità e presenza di crepe del coating sia in termini di formazione del disilicato di ittrio.

Per completezza e per comprendere a quali temperature si formi il disilicato di ittrio (Keiivite  $\gamma$ ) nelle altre ricette, vengono di seguito riportati gli spettri di diffrazione e le valutazioni delle altezze dei picchi.



**Figura 37: confronto degli spettri di diffrazione delle ricette 9, 10, 11, 12, 13, 14bis, 14 trattate termicamente a 1250 °C.**



**Figura 38:** \_ sopra confronto degli spettri di diffrazione delle ricette 9, 10, 11, 12, 13, 14bis, 14 trattate termicamente a 1250 °C + 1350 °C; \_ sotto confronto degli spettri di diffrazione delle ricette 9, 10, 11, 12, 13, 14bis, 14 trattate termicamente a 1350 °C.

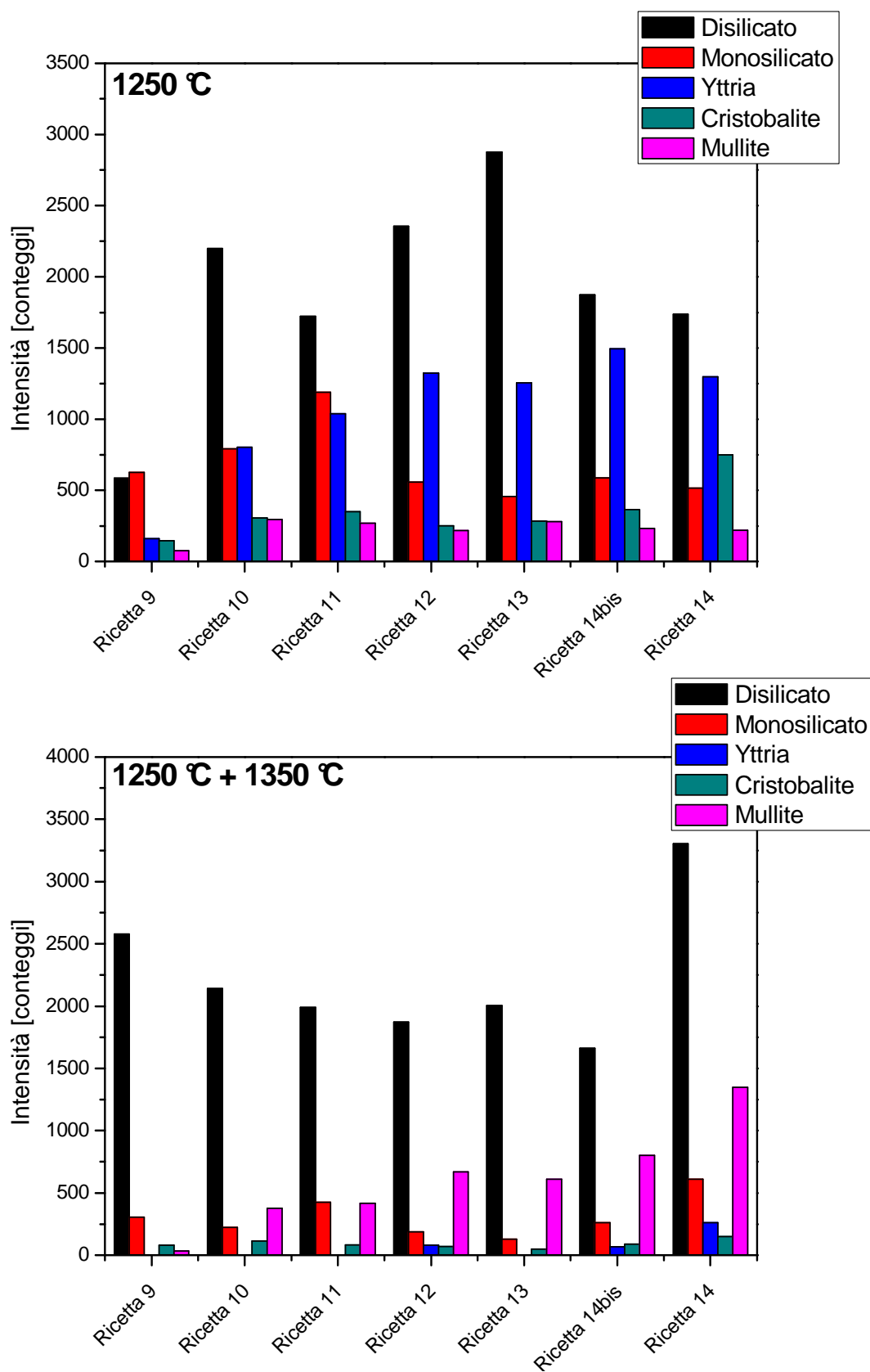
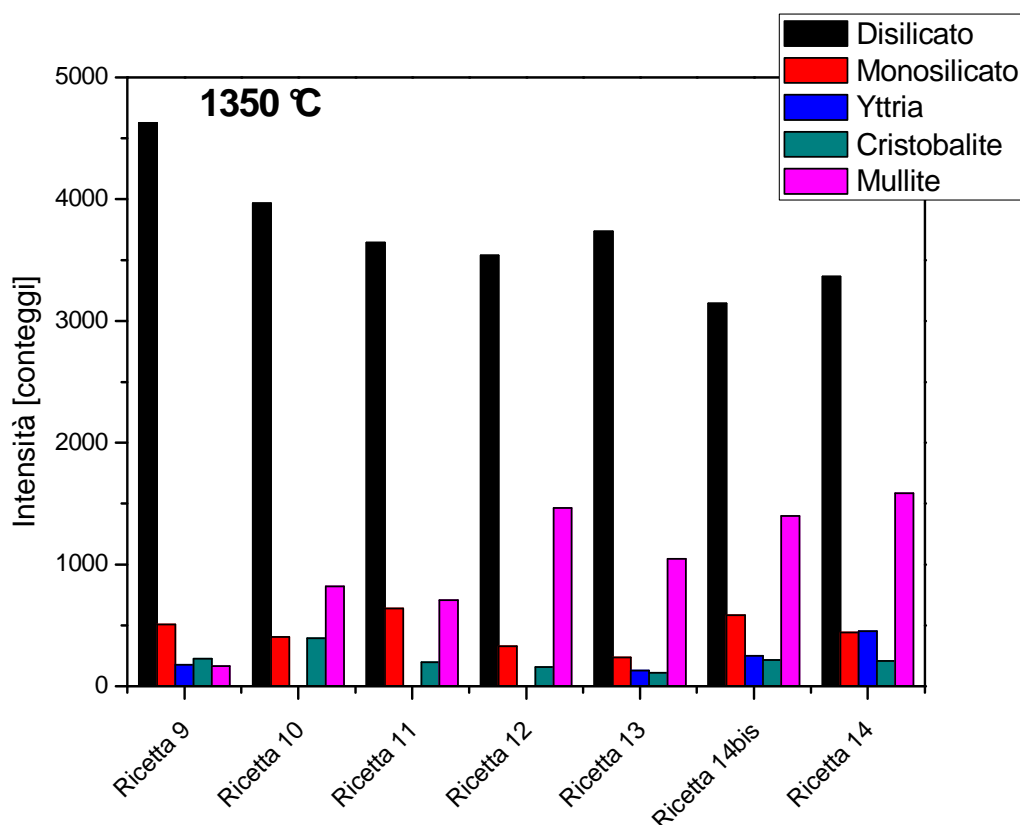


Figura 39: \_ sopra valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle ricette 9, 10, 11, 12, 13, 14bis, 14 trattate termicamente a 1250 °C; \_ sotto valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle ricette 9, 10, 11, 12, 13, 14bis, 14 trattate termicamente a 1250 °C + 1350 °C.





**Figura 40: valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle ricette 9, 10, 11, 12, 13, 14bis, 14 trattate termicamente a 1350 °C.**

Osservando le *figure 37, 38, 39 e 40* si possono effettuare alcune considerazioni:

- la ricetta 9 trattata a 1250 °C mostra una composizione cristallina diversa da tutte le altre ricette: è un sistema in evoluzione in quanto accanto alla forma cristallina del disilicato keiivite se ne trova un'altra stabile a più basse temperature; inoltre permangono il monosilicato di ittrio, la ittria, la cristobalite e la mullite. Queste osservazioni sono confermate dalla *figura 39 (sopra)* in cui l'altezza dei picchi della ricetta nove risultano le più basse in assoluto. È invece interessante sottolineare l'aspetto dell'aggiunta della mullite: mantenendo lo stesso ciclo termico ma variando la composizione delle ricette con delle aggiunte di mullite si ottiene un miglioramento nella formazione della fase disilicato di ittrio (keiivite). I migliori risultati si ottengono con la ricetta 13.
- osservando il ciclo termico 1250 °C + 1350 °C si nota come un netto miglioramento dell'altezza dei picchi è attribuibile solamente alla ricetta 9 e alla ricetta 14. Anche in questo caso si noti come l'aggiunta della mullite aiuti la formazione della fase Keiivite: tuttavia se precedentemente il miglioramento era generalizzato adesso si raggiunge un livello superiore solamente con la ricetta 14. Ancora una volta le

migliorie osservate nei coating si ritrovano anche nella formazione del disilicato di ittrio (keiivite).

- osservando il ciclo termico a 1350 °C possiamo notare una controtendenza rispetto ai casi precedenti: l'aggiunta della mullite peggiora l'altezza dei picchi della Keiivite.

Concludendo si può affermare che le aggiunte di mullite abbassano la temperatura di formazione della Keiivite.

Le analisi fin qui condotte permettono di scegliere univocamente un ciclo di ricoprimenti e il relativo trattamento termico da applicare per la preparazione dei campioni per i test di ossidazione. La scelta è caduta sul campione (F2 x 2\_14s)x2 giustificata dalle seguenti considerazioni: il coating è uniforme, omogeneo e privo di grossi difetti, la composizione cristallina è in gran parte di disilicato di ittrio (Keiivite), il ciclo termico è quello a 1250 °C + 1350 °C che permette di ottenere un buon spessore del ricoprimento accanto alla buona resa in disilicato della ricetta 14.

#### **4.2.2 Silicato di zirconio**

Nella preparazione dei coating di zirconio il percorso intrapreso è del tutto simile a quello del disilicato di ittrio. Anche in questo caso lo scopo del lavoro è quello di ottenere dei ricoprimenti superficiali su schiume di Si-SiC.

La prima ricetta ad essere stata testata è la ricetta 15 dalla quale sono stati deposti i campioni F2 x 1\_15s, F2 x 2\_15s e F2 x 2+1\_15s sottoposti al trattamento termico numero 3 di *tabella 14*. La nomenclatura dei campioni è la stessa adottata in precedenza e descritta nella legenda del paragrafo 4.2.1.

Come si nota dai nomi dei campioni la tecnica di deposizione si avvale già della fase del soffiaggio con aria compressa: infatti lo zirconio è subentrato solamente in una seconda fase del lavoro per cui la tecnica di deposizione era già ampiamente collaudata. Tuttavia una sperimentazione allo scopo di trovare le migliori prestazioni si rende necessaria anche per questo silicato. Di seguito vengono mostrate le immagini dei campioni F2 x 2\_15s e F2 x 2+1\_15s scattate con l'ausilio di un microscopio ottico stereografico ad ingrandimenti di 6,4x, 16x e 40x.

**A**



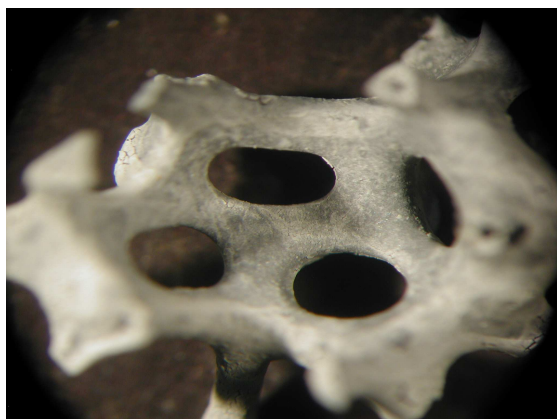
← 15 mm →

**D**



← 15 mm →

**B**



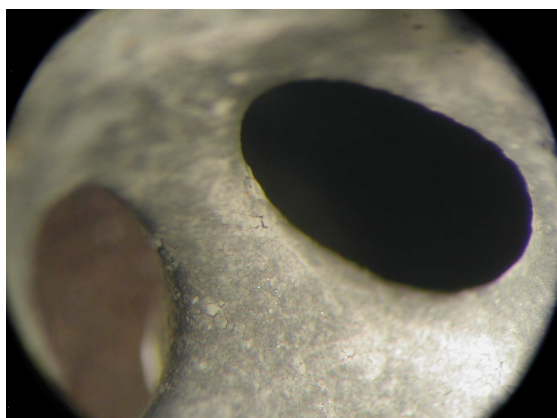
← 10 mm →

**E**



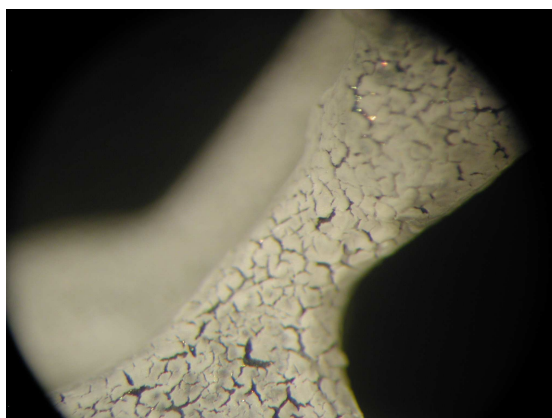
← 10 mm →

**C**



← 5 mm →

**F**



← 5 mm →

A, B, C → F2 x 2\_15s  
D, E, F → F x 2+1\_15s  
T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h

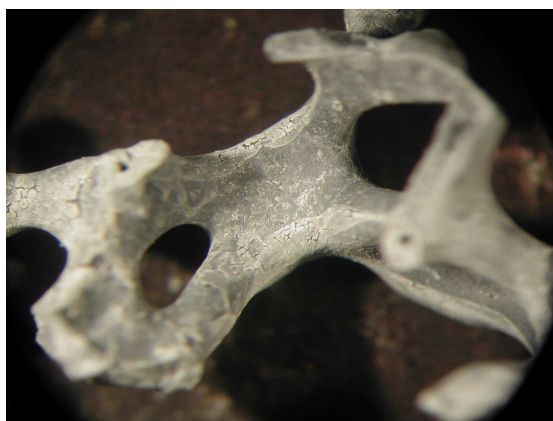
A



15 mm



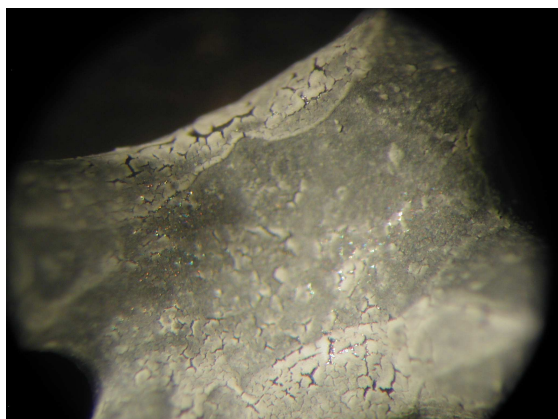
C



10 mm



B



5 mm



A, B, C → F2 x 1\_15s

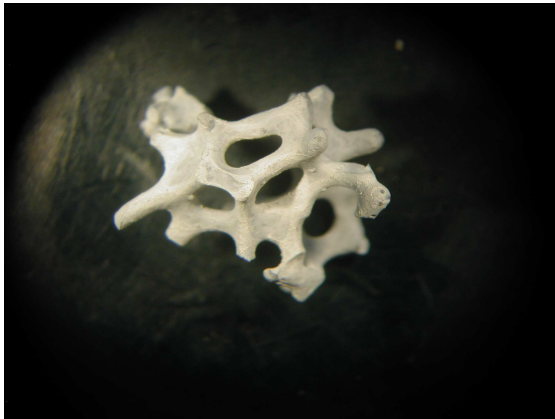
T. T. 1350 °C, 2°C/min, 1h

Dalle immagini sopra esposte si nota come il campione F2 x 1\_15s presenti ampie zone disomogenee con una copertura del substrato appena sufficiente; il campione F2 x 2\_15s mostra un coating uniforme, omogeneo e privo di cricche con uno spessore adeguato; il campione F2 x 2+1\_15s presenta un coating ricco di fessure causate principalmente dall'eccessivo spessore del ricoprimento.

I risultati già buoni ottenuti con il campione F2 x 2\_15s sono il frutto dell'esperienza maturata con le prove sul disilicato di ittrio. Tuttavia si è cercato di implementare ulteriormente i ricoprimenti apportando le stesse accortezze adoperate precedentemente: si è dunque introdotta la doppia ceramizzazione con il trattamento termico 1250 °C + 1350 °C (trattamento numero 5 di *tabella* 29). Inoltre si è modificata la ricetta 15 passando da un 2 % ad un 10 % di titania (vedi capitolo 3) ottenendo la ricetta 16. Da quest'ultima ricetta sono stati depositi i campioni (F2 x 2\_16s)x2 e (F2 x 2+1\_16s)x2 sottoponendoli al trattamento termico 5 di *tabelle* 29 (capitolo 3).



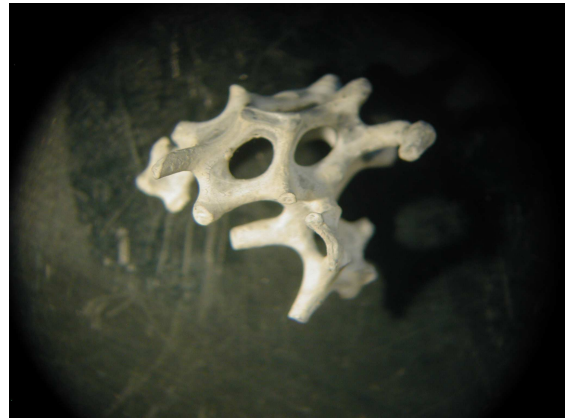
**A**



15 mm



**D**



15 mm



**B**



10 mm



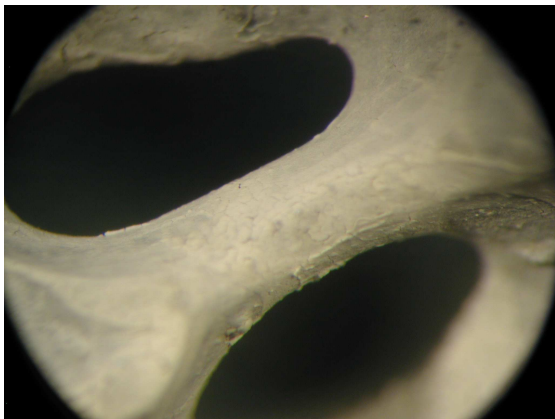
**E**



10 mm



**C**



5 mm



**F**



5 mm

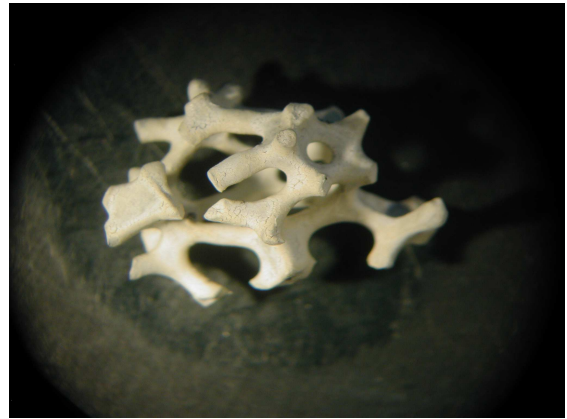


**A, B, C → (F2 x 2\_16s)x2, T.T. 1250 °C**

**D, E, F → (F2 x 2\_16s)x2, T.T. 1250 °C + T.T. 1350 °C**

**A**

15 mm

**D**

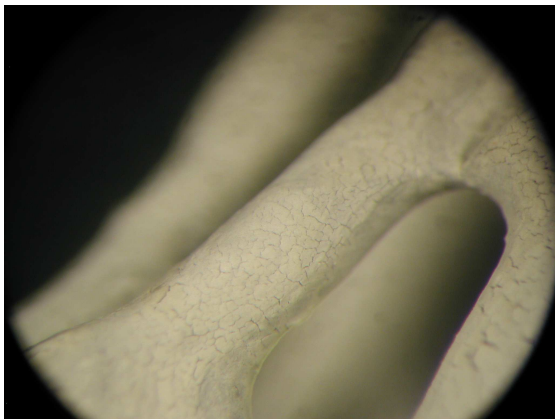
15 mm

**B**

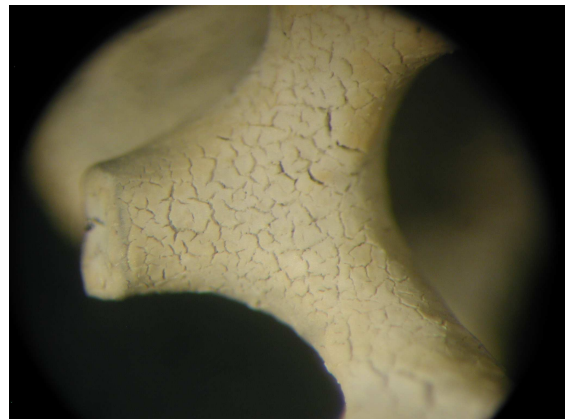
10 mm

**E**

10 mm

**C**

5 mm

**F**

5 mm



**A, B, C → (F2 x 2+1\_16s)x2, T.T. 1250 °C**

**D, E, F → (F2 x 2+1\_16s)x2, T.T. 1250 °C + T.T. 1350 °C**

Confrontando le immagini dei campioni (F2 x 2\_16s)x2 e (F2 x 2+1\_16s)x2 si nota come nel primo la doppia ceramizzazione sia benefica portando alla formazione di un coating con spessore adeguato, ben aderente ed essenzialmente privo di cricche; gli eventuali difetti visibili sono attribuibili alla manualità della tecnica di deposizione. Nel secondo l'eccessivo spessore del coating è chiaramente visibile: le innumerevoli fessurazioni ne sono la dimostrazione.

Inoltre si può osservare un discreto miglioramento raffrontando invece i campioni depositi dalla ricetta 16 con quelli depositi dalla ricetta 15: il passaggio dal singolo trattamento termico a 1350 °C alla doppia ceramizzazione 1250 °C + 1350 °C porta ad un coating maggiormente spesso e coprente. Dunque anche per lo zirconio è evidente la miglioria apportata dal trattamento termico 1250 °C + 1350 °C come nel caso del disilicato di ittrio.

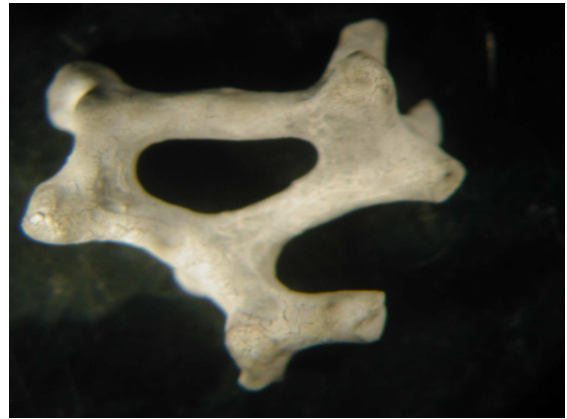
Un'ultima sperimentazione è stata condotta preparando dalla ricetta 17 i campioni (F2 x 2\_17s)x2 e (F2 x 2+1\_17s)x2; ricordando che l'unica differenza rispetto alle altre due ricette contenenti lo zirconio è l'utilizzo di una miscela di polimeri MK e H62 C anziché averne uno solo. Il trattamento termico adottato è il numero 5 di *tabella 14*.

**A**



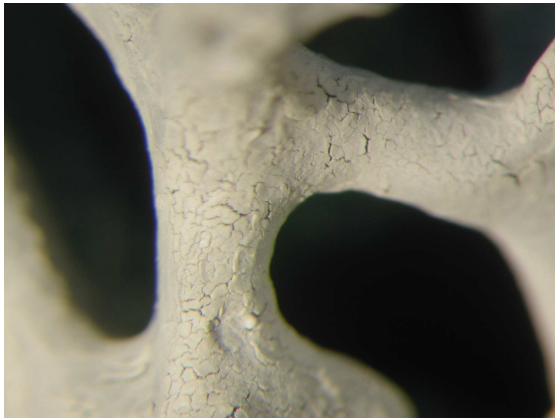
← 10 mm →

**D**



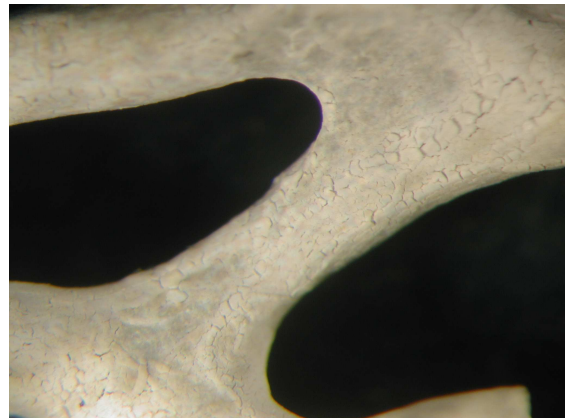
← 10 mm →

**B**



← 5 mm →

**E**



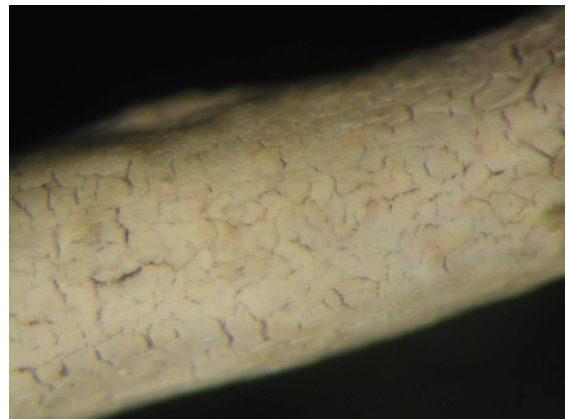
← 5 mm →

**C**



← 2 mm →

**F**



← 2 mm →

**A, B, C → (F2 x 2\_17s)x2, T.T. 1250 °C**

**D, E, F → (F2 x 2\_17s)x2, T.T. 1250 °C + T.T. 1350 °C**

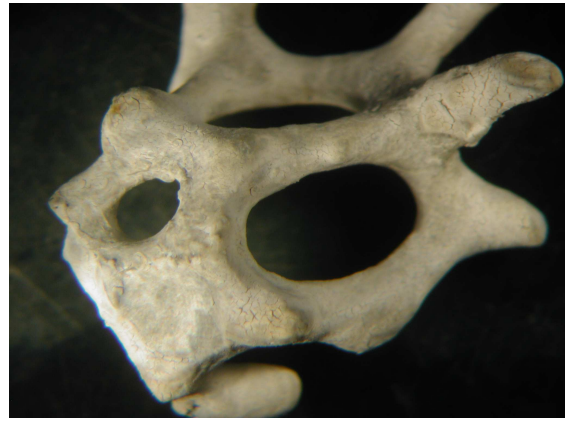


A



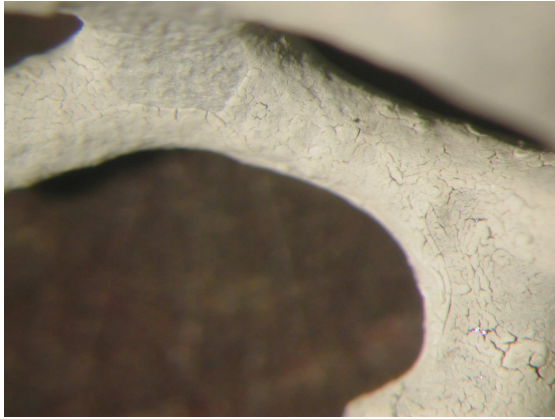
← 15 mm →

D



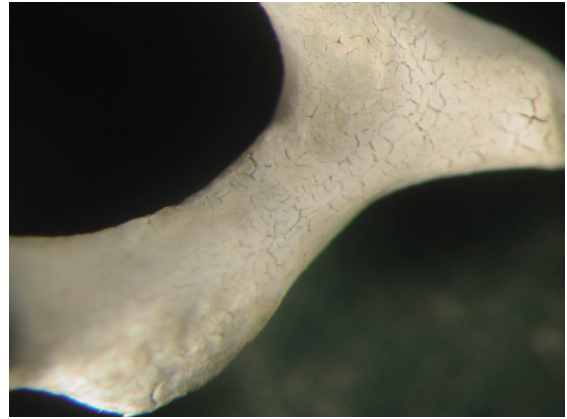
← 15 mm →

B



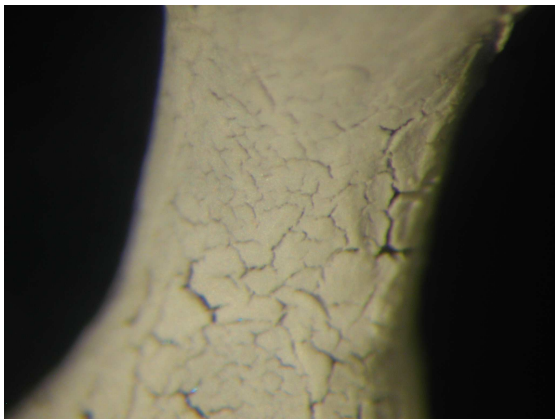
← 10 mm →

E



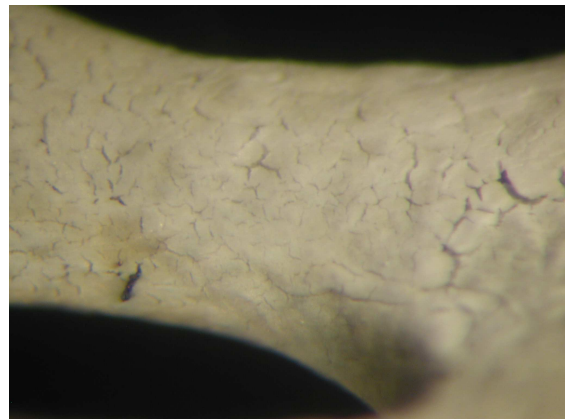
← 10 mm →

C



← 5 mm →

F



← 5 mm →

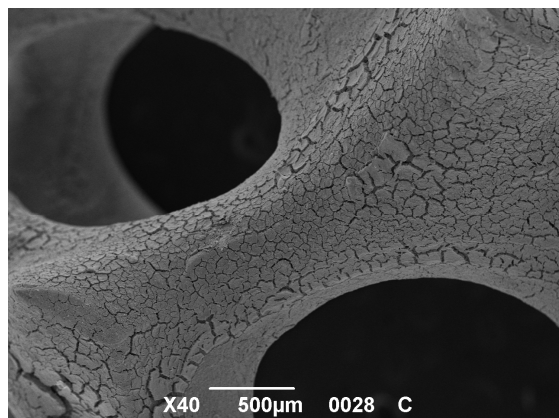
A, B, C → (F2 x 2+1\_17s)x2, T.T. 1250 °C

D, E, F → (F2 x 2+1\_17s)x2, T.T. 1250 °C + T.T. 1350 °C

Dalle immagini si osservano i buoni risultati raggiunti con la ricetta 17 applicando la doppia ceramizzazione 1250 °C + 1350 °C. Per entrambi i campioni (F2 x 2\_17s)x2 e (F2 x 2+1\_17s)x2 i ricoprimenti sono ben aderenti, scarsamente criccati e di spessore adeguato.

Tuttavia bisogna prestare attenzione alle immagini: i pezzi di schiuma usati come substrato per la realizzazione dei coating sono di dimensioni discretamente minori rispetto a tutti gli altri. Per questo la focalizzazione del microscopio ottico mette in luce dettagli più minuti rispetto ai campioni di dimensioni maggiori. Dunque per avere un valido confronto con gli altri campioni si è reso necessario l'utilizzo di un microscopio SEM: i campioni scansionati dal fascio elettronico sono stati (F2 x 2\_16s)x2, (F2 x 2+1\_16s)x2, (F2 x 2\_17s)x2 e (F2 x 2+1\_17s)x2. Di seguito ne vengono mostrate le immagini più significative.

**A**

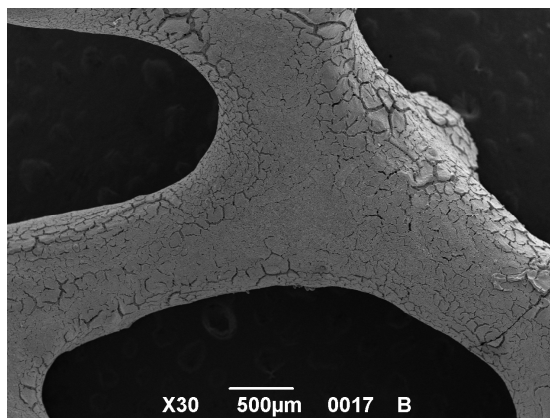


←

15 mm

→

**C**

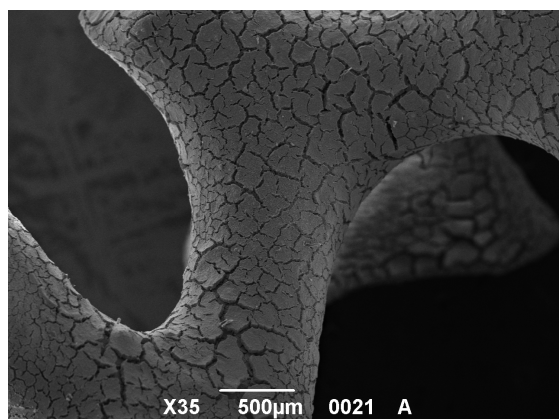


←

15 mm

→

**B**

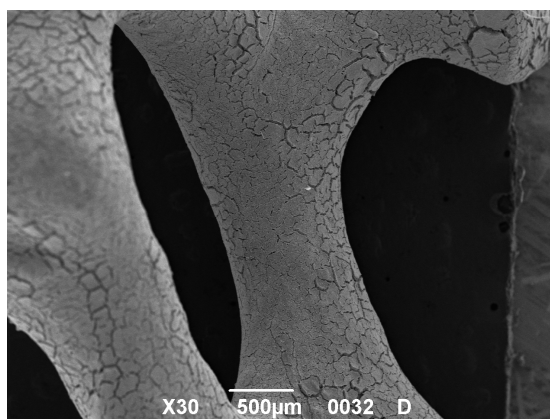


←

10 mm

→

**D**



←

10 mm

→

**A → (F2 x 2\_16s)x2**

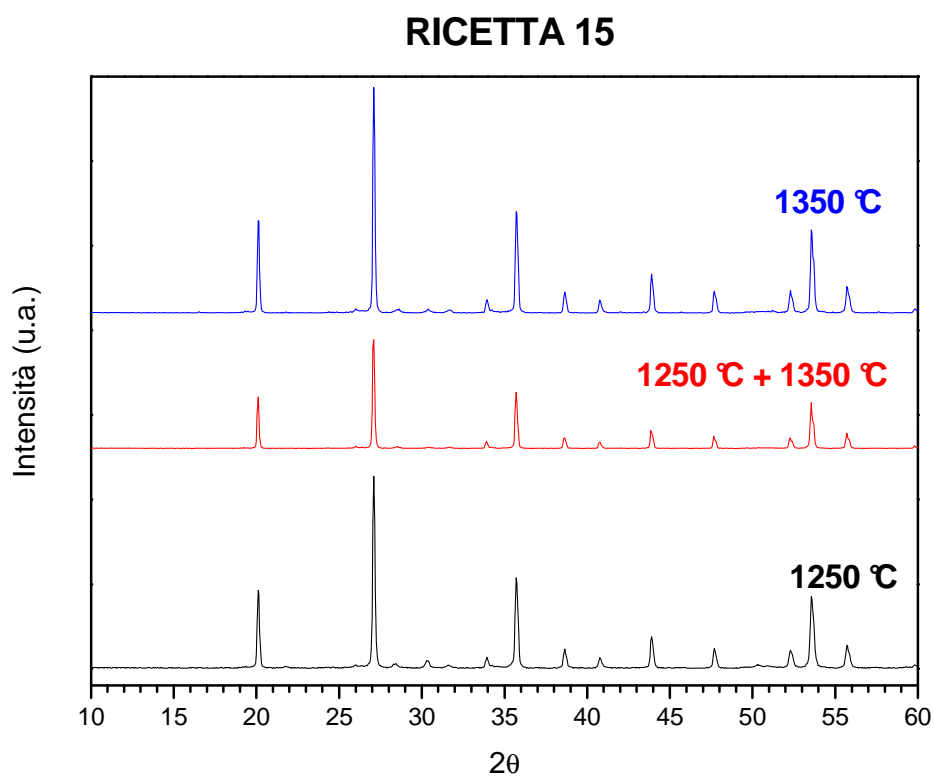
**B → (F2 x 2+1\_16s)x2**

**C → (F2 x 2\_17s)x2**

**D → (F2 x 2+1\_17s)x2**

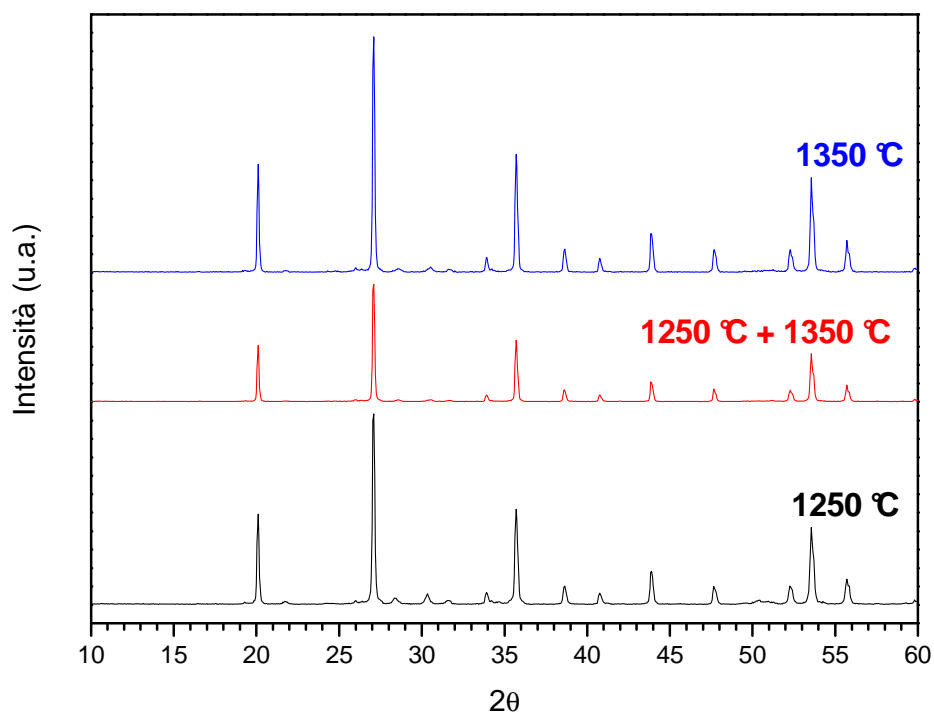
Confrontando le immagini si osserva che i campioni ottenuti dalla ricetta 16 sono i maggiormente criccati mentre quelli depositi dalla ricetta 17 hanno un minor contenuto di difetti. Infatti accanto a parti prive di evidenti fessure vi sono zone in cui l'accumulo di sospensione ha creato un eccessivo spessore traducendosi in una fessurazione del coating.

Riassumendo la semplice valutazione visiva dei ricoprimenti attesta le migliori prestazioni ai campioni (F2 x 2\_17s)x2 e (F2 x 2+1\_17s)x2. Una ulteriore verifica per confermare la formazione di zirconio è stata effettuata attraverso l'analisi di diffrazione di raggi x su polveri delle ricette 15, 16 e 17. Di seguito vengono presentati gli spettri e le valutazioni dell'intensità dei picchi delle ricette 15, 16 e 17.

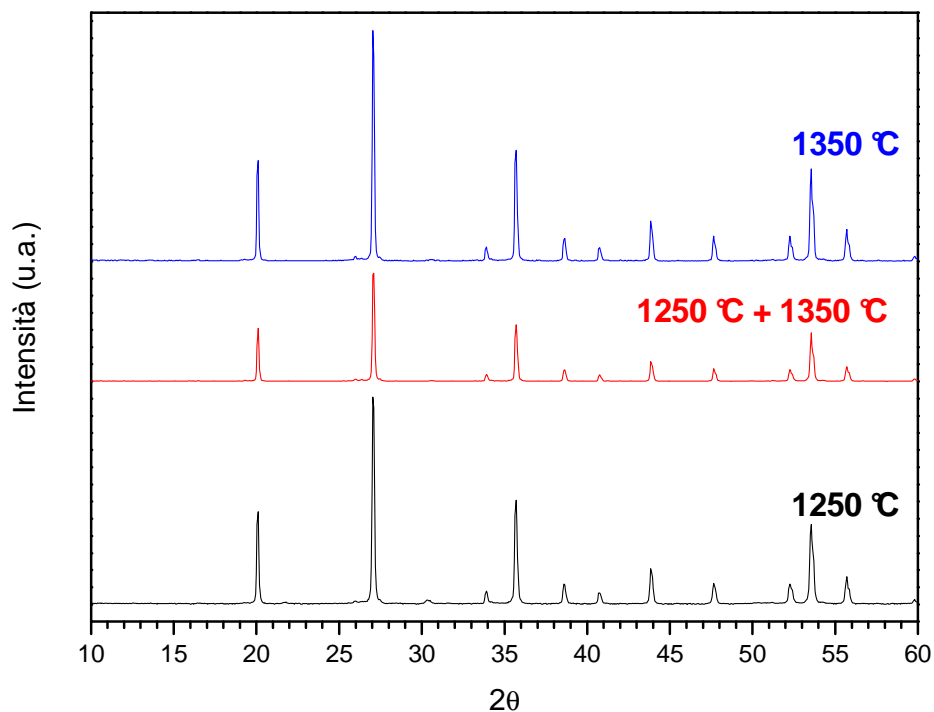


**Figura 41: spettri di diffrazione di polveri della ricetta 15 sottoposti a tre diversi trattamenti termici.**

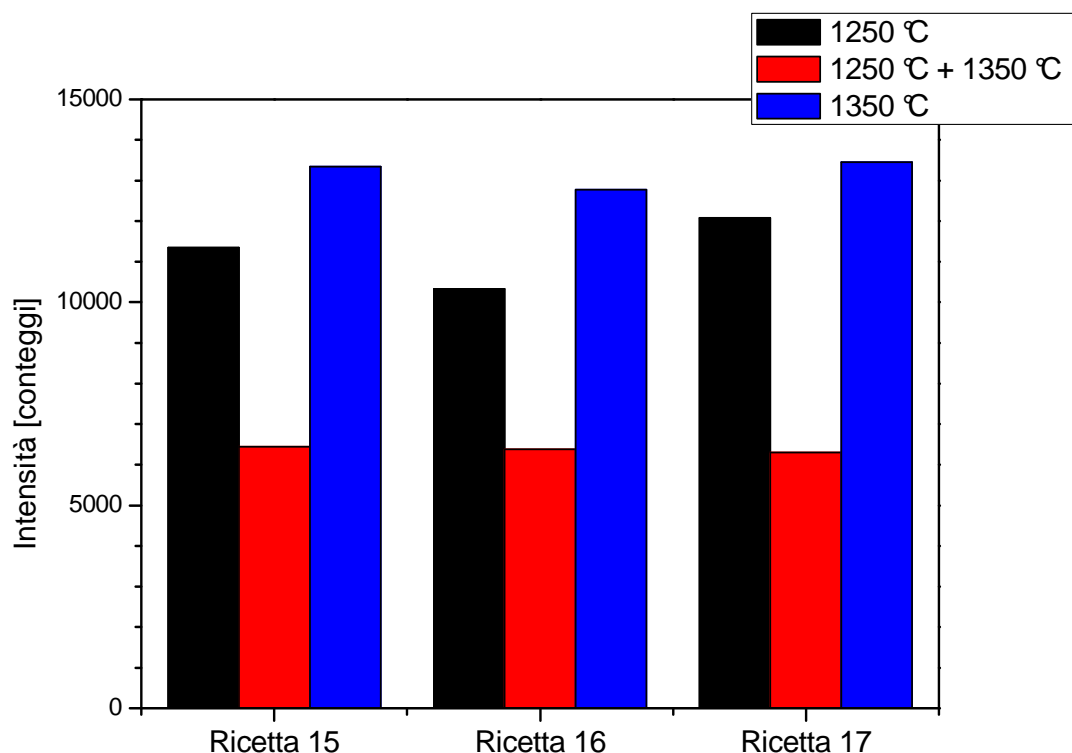
### RICETTA 16



### RICETTA 17



**Figura 42:** \_in alto spettri di diffrazione di polveri della ricetta 16 sottoposti a tre diversi trattamenti termici; \_sotto spettri di diffrazione di polveri della ricetta 17 sottoposti a tre diversi trattamenti termici.



**Figura 43: valutazione qualitativa delle fasi presenti nelle ricette 15, 16 e 17 sottoposte a tre diversi trattamenti termici.**

Dalle figure 41, 42 e 43 si può osservare:

- le ricette 15, 16 e 17 rispondono in modo uguale ai tre trattamenti termici: infatti le intensità del picco dello zirconio per uno stesso trattamento termico variano di pochissimo da una ricetta ad un'altra;
- valutando la formazione di zirconio nei tre trattamenti termici si nota come il ciclo termico a 1350 °C sia il più performante seguito da quello a 1250 °C ed infine il doppio ciclo a 1250 °C + 1350 °C;
- dagli spettri di diffrazione si trova in gran parte la formazione di zirconio; bisogna comunque ricordare che c'è stata un'aggiunta di zirconio sottoforma di polvere minerale pari al 70 % dello zirconio che si formerebbe considerando la completa reazione tra la silice e le nanoparticelle di zirconia (*vedi capitolo 3*). Dunque la fase cristallina attesa era in gran parte zirconio; tuttavia sono state identificate altre fasi cristalline in una quantità talmente ridotta da poter affermare la quasi completa trasformazione delle materie prime in zirconio.

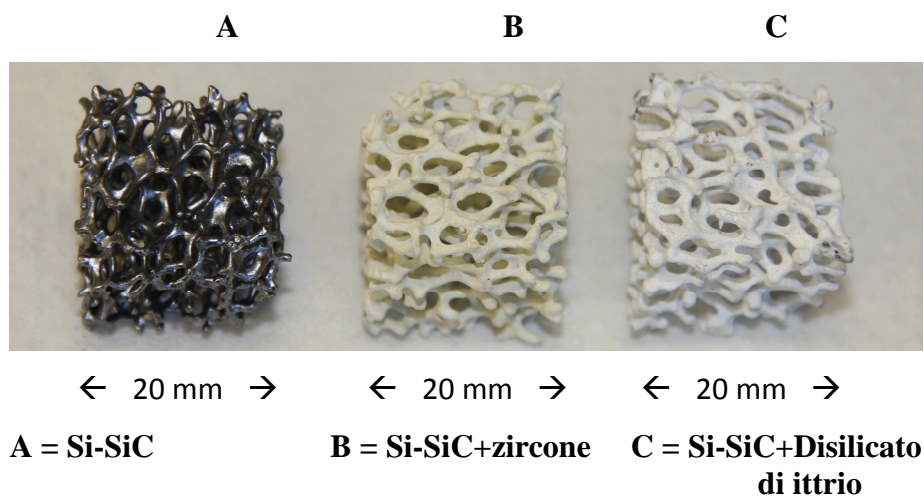
Dalla sperimentazione è emerso la possibilità di ottenere un coating di zirconio su schiume di Si-SiC partendo da una sospensione di polimero preceramico e nanofiller. Le prestazioni

migliori sono raggiunte con il campione (F2 x 2\_17s)x2 sottoposto al trattamento termico 1250 °C + 1350 °C: la scelta è caduta su questo campione perché rappresenta un buon compromesso tra la formazione della fase cristallina zirconio unita alla buona qualità del coating superficiale.

Inoltre per avere maggiore uniformità nella valutazione dei test di ossidazione si sono privilegiati campioni aventi lo stesso numero di deposizioni e lo stesso ciclo termico. Infatti la scelta del campione (F2 x 2\_17s)x2 anziché (F2 x 2+1\_17s)x2 è dettata dalla necessità di avere una uniformità nei campioni testati come barriera ambientale avendo già individuato nel campione (F2 x 2\_14s)x2 per il disilicato di ittrio le migliori prestazioni.

#### 4.3 Test di ossidazione

Il lavoro svolto sulla ricerca di un coating era teso a trovare i metodi ed i modi per ottenere un ricoprimento uniforme, omogeneo e privo di fessurazioni per poi applicare le conoscenze acquisite alla copertura di schiume intere di Si-SiC. Come riportato nel *paragrafo 3.3* le schiume dopo essere state adeguatamente pulite, hanno subito il procedimento di coating: per il disilicato di ittrio sono state preparate 5 schiume replicando il campione (F2 x 2\_14s)x2 con trattamento termico numero cinque di *tabella 14*; per lo zirconio sono state preparate 5 schiume replicando il campione (F2 x 2\_17s)x2 con trattamento termico numero cinque di *tabella 14*. Accanto a queste 10 schiume sono state utilizzate altre 5 schiume di Si-SiC prive di qualsiasi coating pulite seguendo la stessa procedura delle altre. Queste schiume serviranno come riferimento per la valutazione dell'efficacia degli strati barriera di disilicato di ittrio e zirconio. In *figura 44* sono mostrate le schiume al termine del ciclo di preparazione.



**Figura 44: schiume al termine del ciclo di preparazione.**





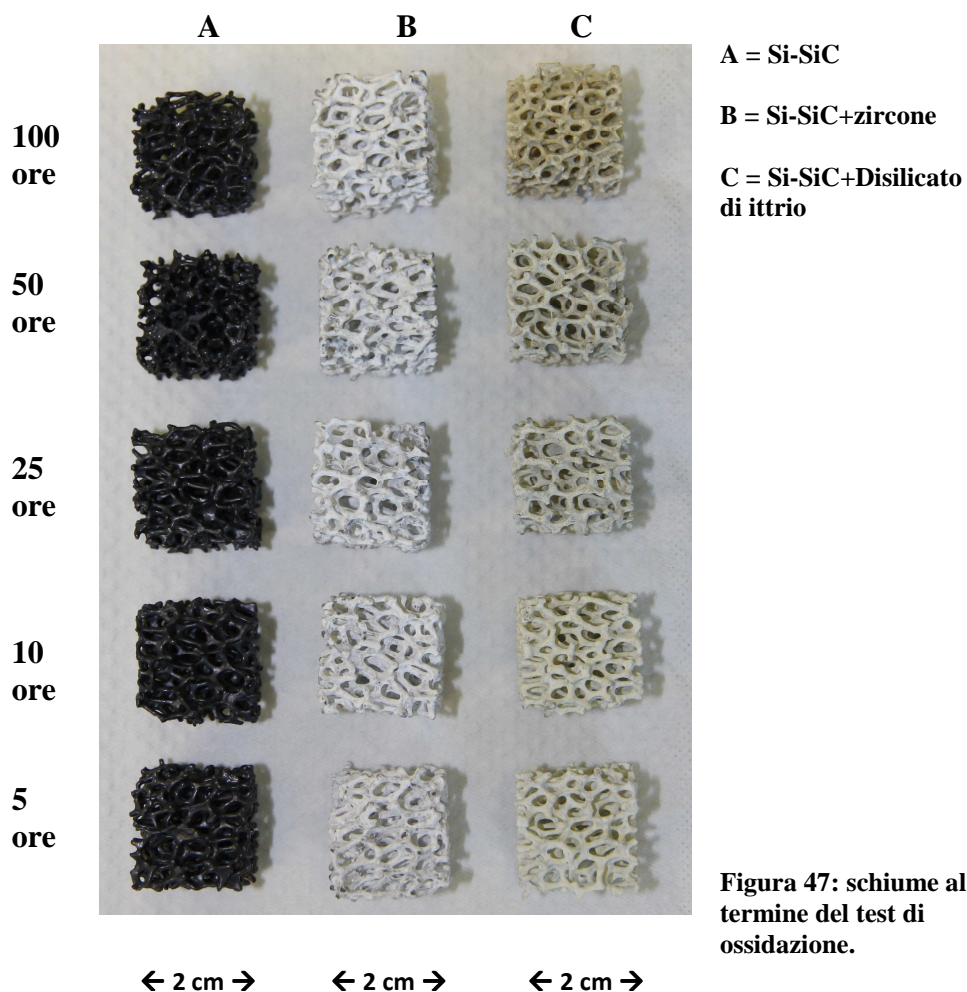
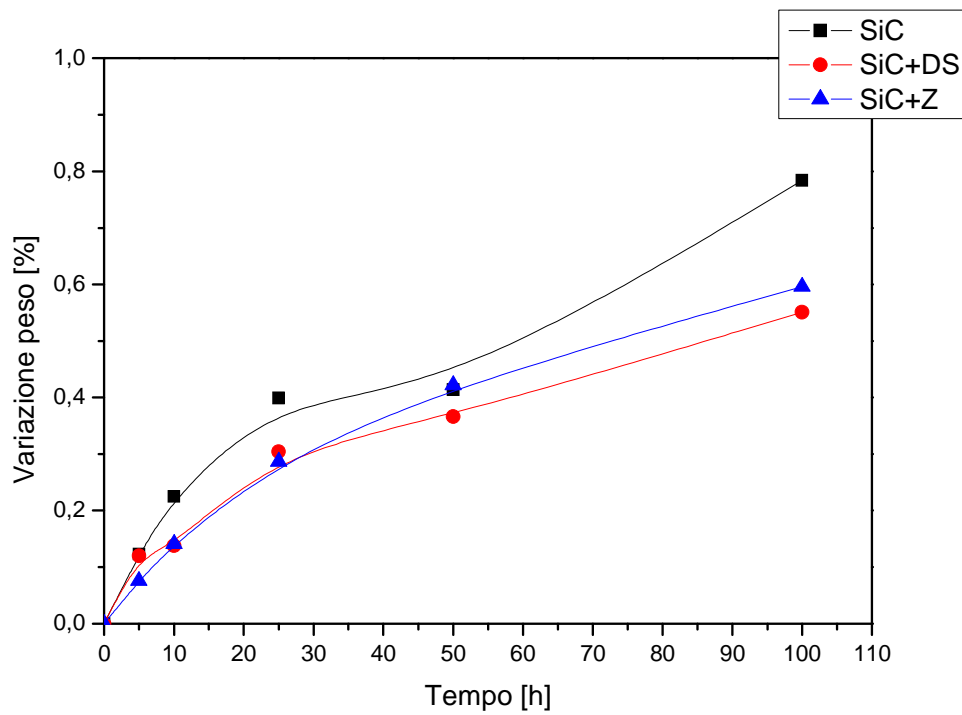
**Figura 45:** schiume posizionate all'interno del forno: a sinistra si nota la colonna delle schiume di Si-SiC senza ricoprimenti, al centro la colonna delle schiume coperte con lo zirconio e a destra la colonna con le schiume coperte di disilicato di ittrio.

Il test di ossidazione si è svolto ad una temperatura di 1300 °C; gli intervalli di tempo di estrazione sono stati 5, 10, 25, 50, 100 ore per i quali ad ogni step veniva preso dal forno un campione per ogni tipologia: una schiuma priva di coating, una schiuma coperta con il disilicato ed una schiuma coperta con lo zirconio (vedi *paragrafo 3.3*). I dati raccolti sulla variazione di peso sono mostrati in *figura 46*. Dalla figura si può osservare l'andamento dell'ossidazione delle tre diverse tipologie di campioni:

- per tutte le schiume si individua un andamento parabolico<sup>15</sup> indice di una ossidazione passiva con formazione di silice superficiale sul carburo di silicio;
- i due strati barriera dimostrano la loro efficacia attestando le curve dei campioni coperti di disilicato di yttrio e di zirconio al di sotto delle schiume di Si-SiC prive di protezione;
- le schiume coperte con il disilicato di ittrio e lo zirconio mostrano un andamento molto vicino anche se sembrerebbe che nel lungo periodo sia lo zirconio a dare i migliori risultati; inoltre con il passare del tempo il divario tra le schiume nude e quelle coperte tende ad accentuarsi sempre più.

Inoltre in *figura 47* è riportata una immagine scattata al termine dei test di ossidazione riguardante tutte le schiume testate.

**Figura 46: andamento delle curve di ossidazione per le tre tipologie di schiume.**



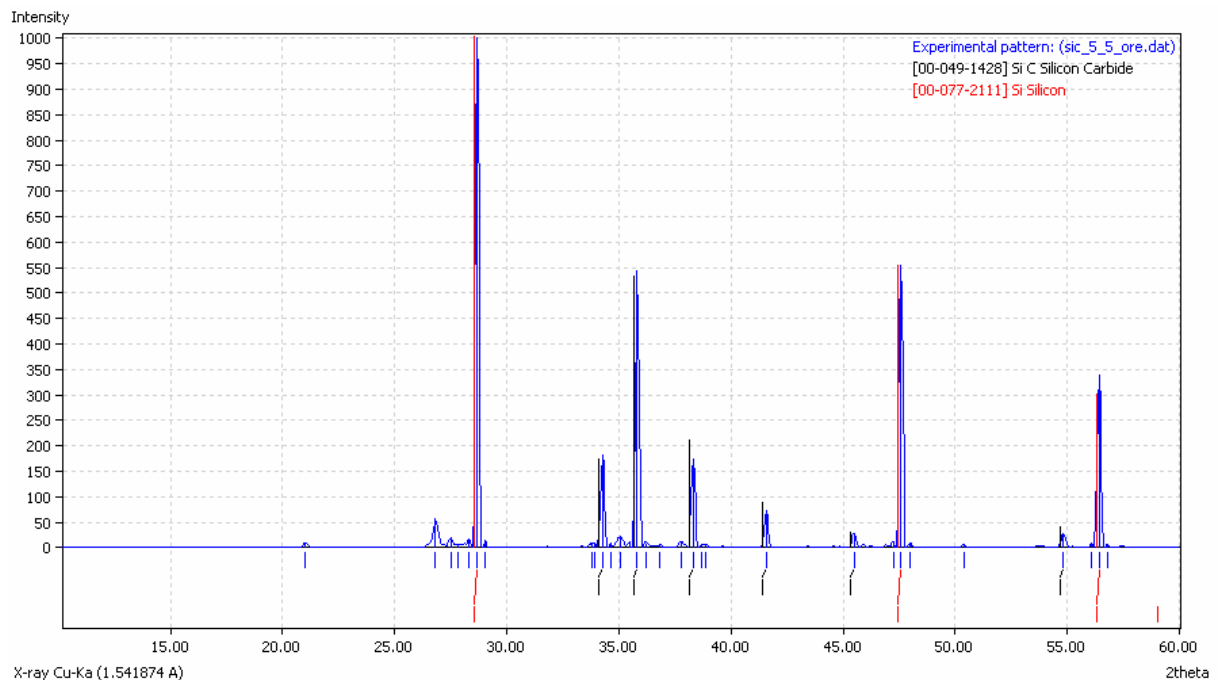
**Figura 47: schiume al termine del test di ossidazione.**



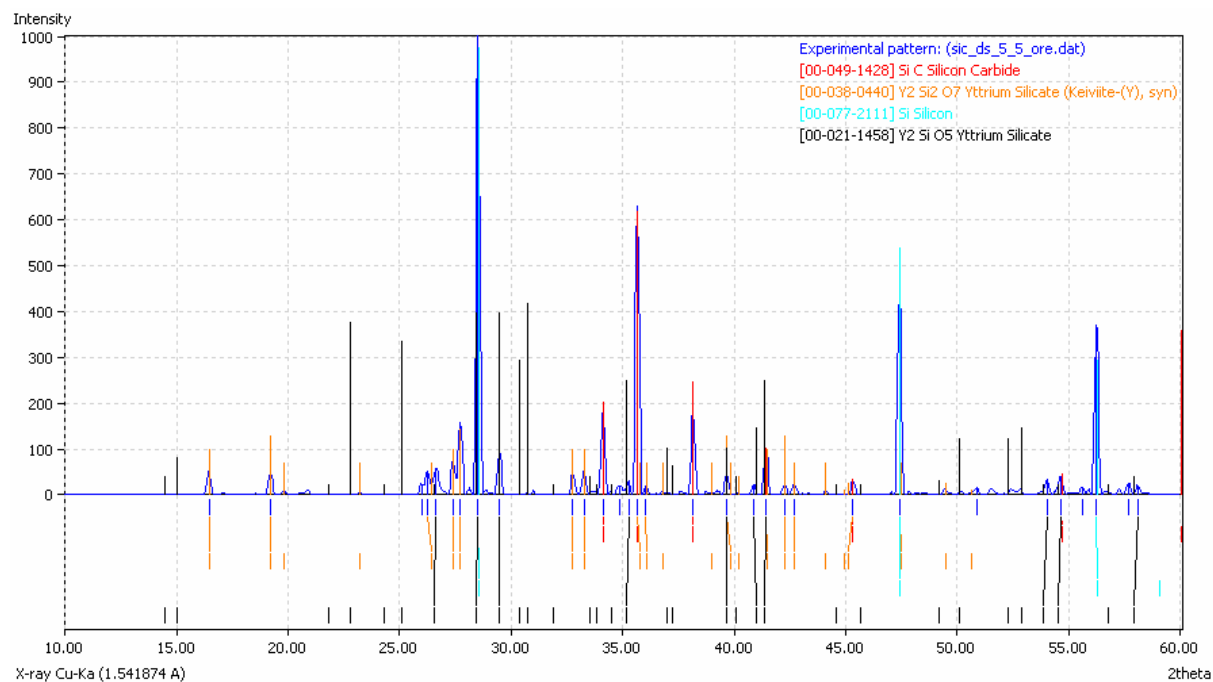
Osservando le schiume con attenzione si nota:

- nella colonna di sinistra delle schiume di Si-SiC prive di coating che all'aumentare del tempo di permanenza a 1300 °C cresce uno strato superficiale lucido;
- nella colonna centrale delle schiume coperte con il disilicato di ittrio che non vi sono apprezzabili cambiamenti visibili;
- nella colonna di destra delle schiume coperte con lo zirconio che all'aumentare del tempo di permanenza a 1300 °C il colore del coating si scurisce sempre più.

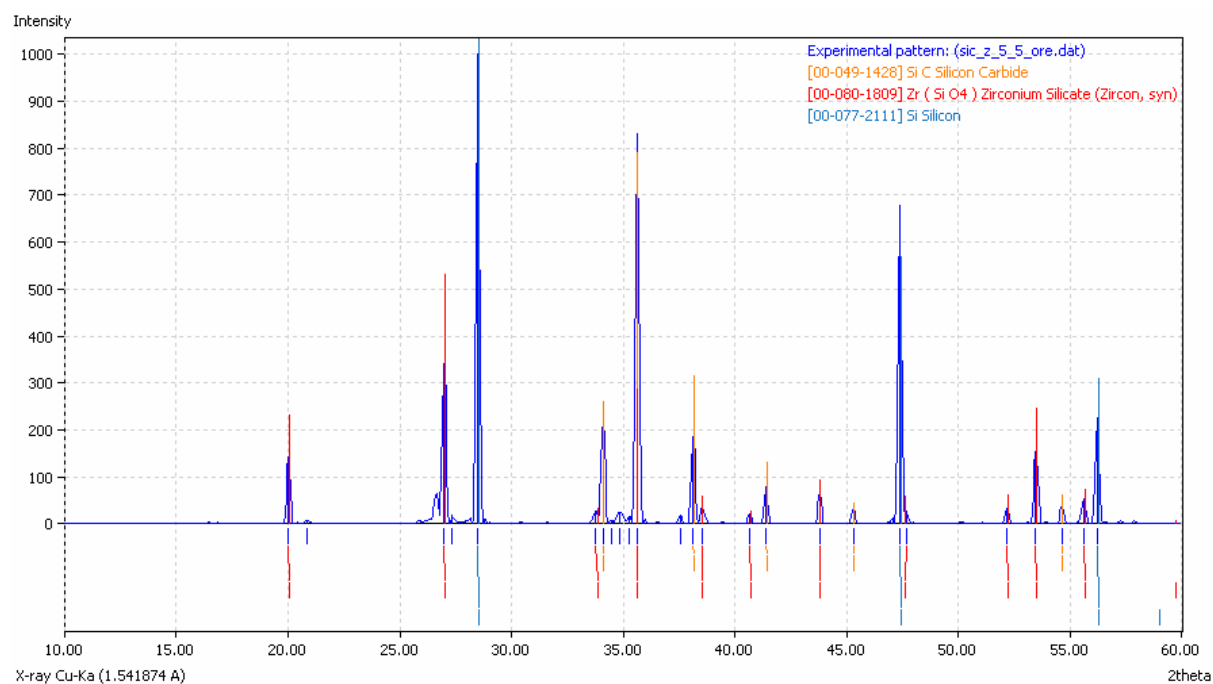
Oltre all'analisi visiva, le schiume sono state caratterizzate tramite diffrazione di raggi x. Per poterle analizzare sono state ridotte in polvere tramite macinazione manuale. Di seguito sono presentati gli spettri studiati mediante il programma Match! per l'identificazione delle fasi: verranno mostrati i pattern di diffrazione di una schiuma di Si-SiC, di una schiuma coperta da disilicato di ittrio e di una schiuma coperta da zirconio. Le polveri derivano da schiume esposte a 1300 °C per 5 ore.



**Figura 48: spettro di diffrazione della polvere ottenuta dalla schiuma di Si-SiC priva di strati barriera; 5 ore di esposizione a 1300 °C.**



**Figura 49: spettro di diffrazione della polvere ottenuta dalla schiuma di Si-SiC coperta da uno strato barriera di disilicato di ittrio; 5 ore di esposizione a 1300 °C.**

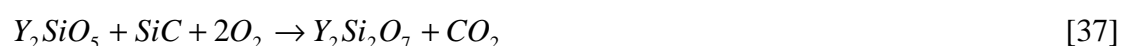
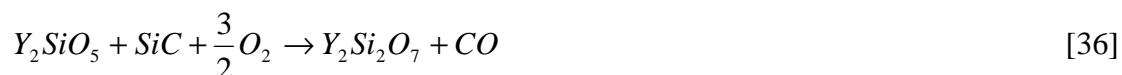


**Figura 50: spettro di diffrazione della polvere ottenuta dalla schiuma di Si-SiC coperta da uno strato barriera di zirconio; 5 ore di esposizione a 1300 °C.**

Dall'identificazione delle fasi emergono:

- nella *figura 48* carburo di silicio e silicio come componenti principali che sono anche i materiali di base di ogni schiuma;

- nella *figura 49* accanto alle fasi cristalline carburo di silicio e silicio appartenenti alla schiuma, anche disilicato di ittrio e monosilicato di ittrio provenienti dal coating superficiale. Tuttavia bisogna prestare molta attenzione al picco del monosilicato a circa 29,5° che risulta in comune con il disilicato. Osservando gli altri picchi del monosilicato è possibile affermare che la sua presenza sia minima. Inoltre è probabile che avvenga la trasformazione da monosilicato a disilicato secondo una delle seguenti reazioni<sup>30</sup>:



Nelle due reazioni [36] e [37] è possibile pensare separatamente l'ossidazione del SiC che da come prodotto di reazione silice; successivamente la silice verrebbe incorporata nel monosilicato trasformandolo in disilicato;

- nella *figura 50* accanto alle fasi cristalline carburo di silicio e silicio appartenenti alla schiuma, anche zirconio proveniente dal ricoprimento superficiale.

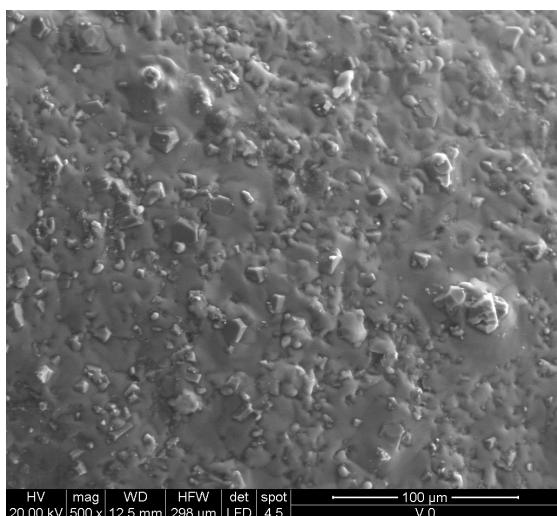
Negli spettri di *figura 48, 49, 50* si identifica con difficoltà un componente come la silice che avrebbe dovuto facilmente mostrarsi almeno nelle schiume non protette dallo strato barriera. Inoltre questo fenomeno si ripercuote anche negli spettri raccolti da campioni con esposizioni temporali maggiori. Un'altra difficoltà è stata incontrata nell'individuare una tendenza nella variazione dell'intensità dei picchi del disilicato piuttosto che dello zirconio attraverso gli step temporali di 5, 10, 25, 50, 100 ore: in questo caso il problema è in ultima analisi da riferirsi alla variabilità introdotta dalla tecnica manuale di deposizione.

Un'ulteriore variabile da tenere in considerazione è la macinazione manuale: durante questo lavoro la fragilità del materiale comportava delle schegge che si disperdevano in ogni direzione causando anche perdite di materiale. Nonostante le accortezze adottate per evitare la dispersione è possibile che componenti come la silice o gli strati barriera superficiali venissero espulsi dalla rottura fragile della schiuma.

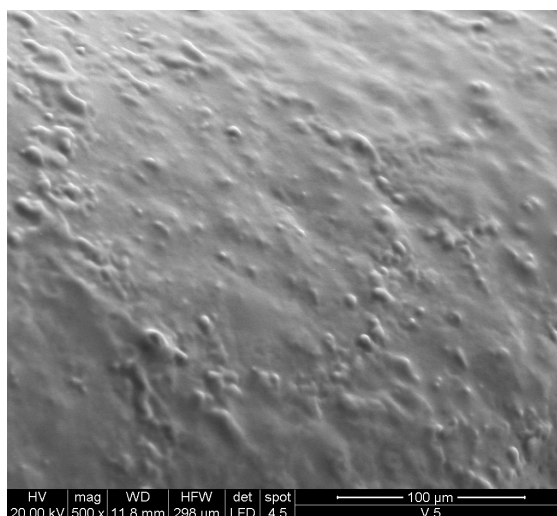
Sommando le variabili attribuibili alla tecnica manuale di deposizione e alla macinazione si capisce come l'indagine xrd non riesca a mettere in luce le eventuali differenze tra i campioni ossidati a 5 ore e quelli ossidati a 100 ore. Per questo motivo non vengono presentati gli spettri di diffrazione delle polveri ricavate dalle schiume. Tuttavia l'utilizzo del programma Match! ha permesso di identificare le stesse fasi riscontrate a 5 ore di ossidazione anche dopo 100 ore di ossidazione a 1300 °C. Un'ultima caratterizzazione ha utilizzato il microscopio

elettronico a scansione: di seguito sono presentate alcune immagini SEM di pezzi delle schiume sottoposte al test di ossidazione.

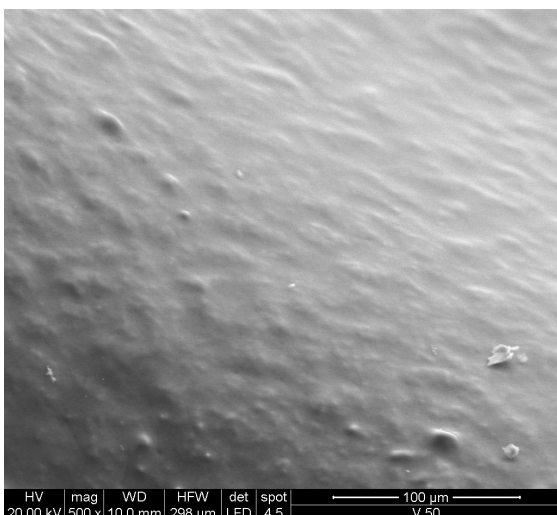
**A**



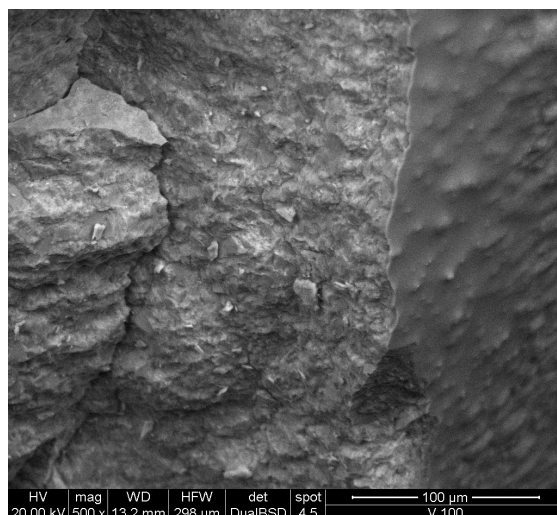
**B**



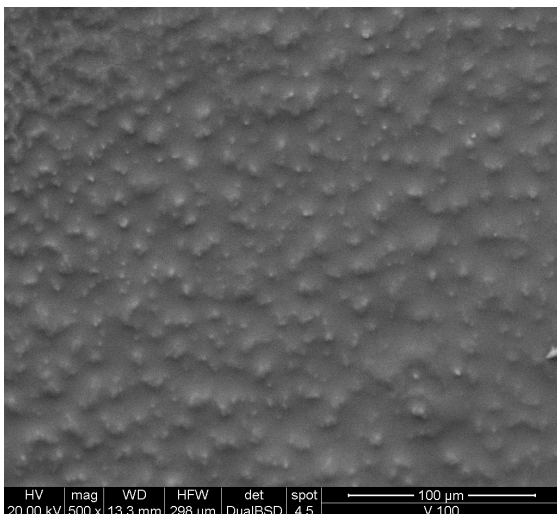
**C**



**D**



**E**



### **Schiume di Si-SiC**

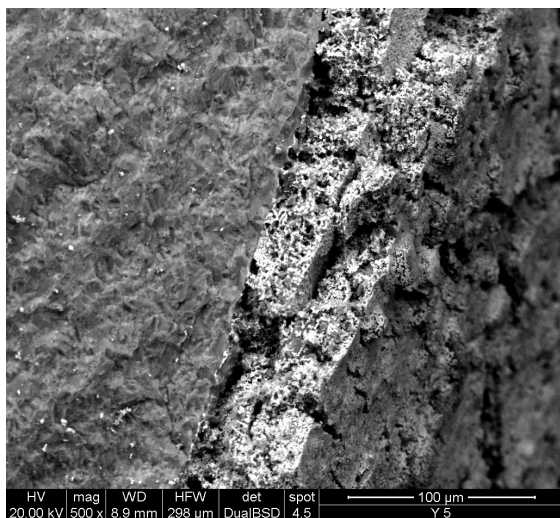
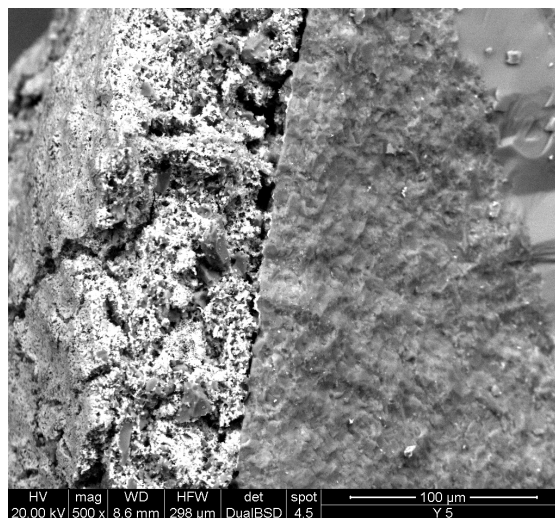
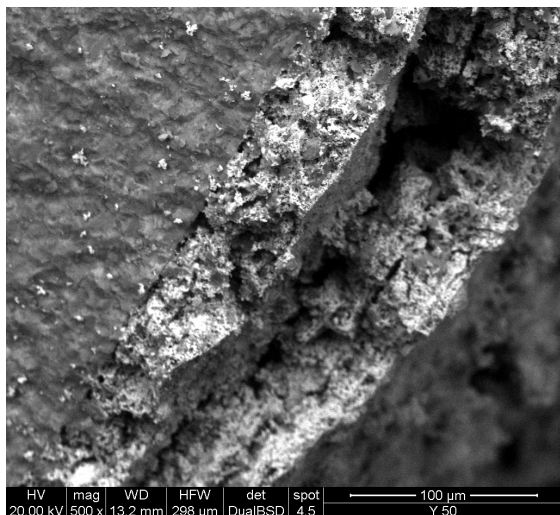
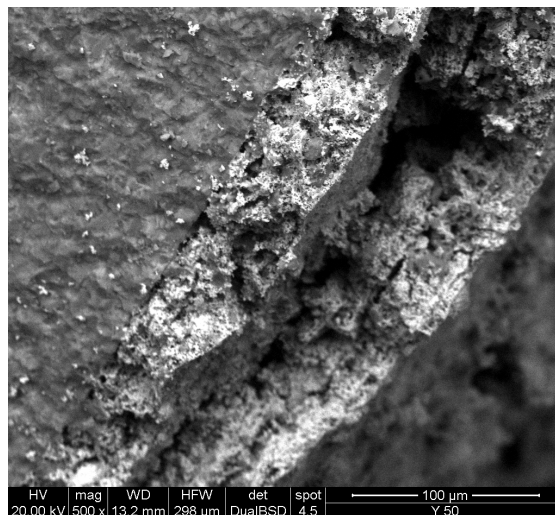
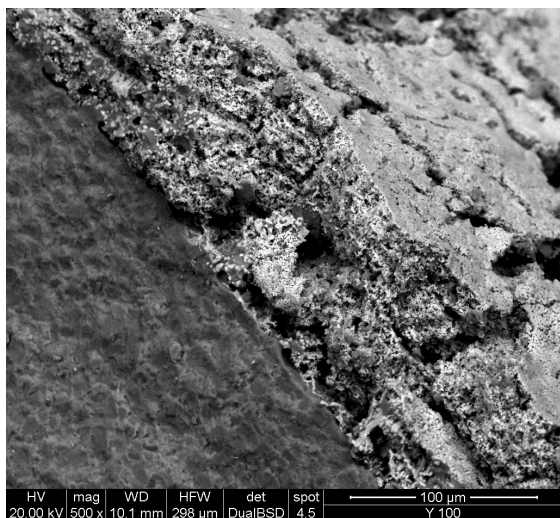
**A = 0 ore di ossidazione**

**B = 5 ore di ossidazione**

**C = 50 ore di ossidazione**

**D = 100 ore di ossidazione**

**E = 100 ore di ossidazione**

**F****G****H****I****L**

### Schiume di Si-SiC + disilicato di ittrio

**F = 5 ore di ossidazione**

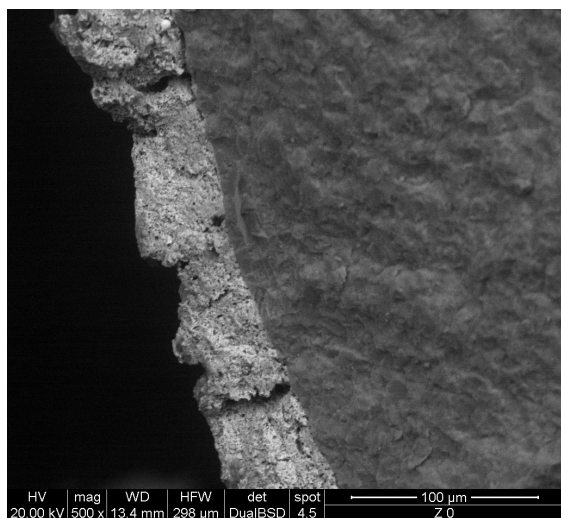
**G = 5 ore di ossidazione**

**H = 50 ore di ossidazione**

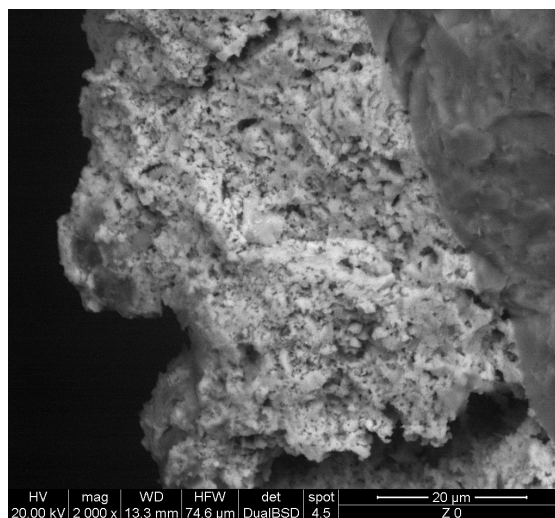
**I = 50 ore di ossidazione**

**L = 100 ore di ossidazione**

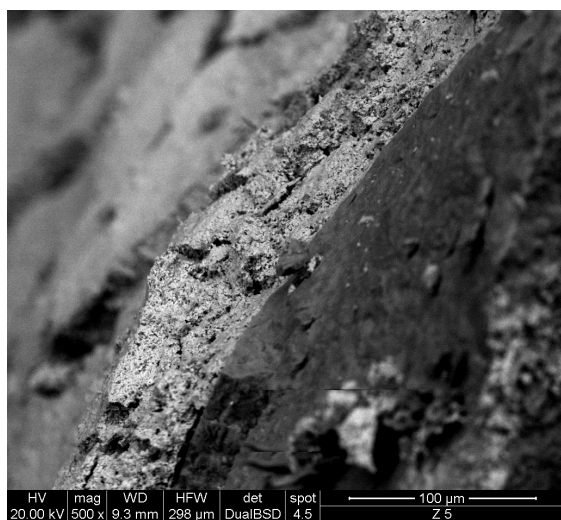
**M**



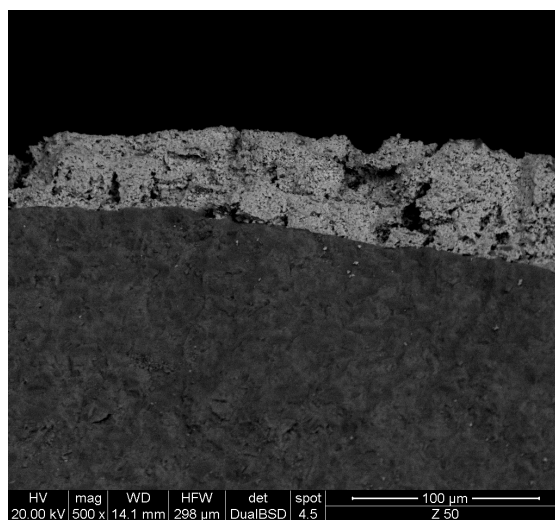
**N**



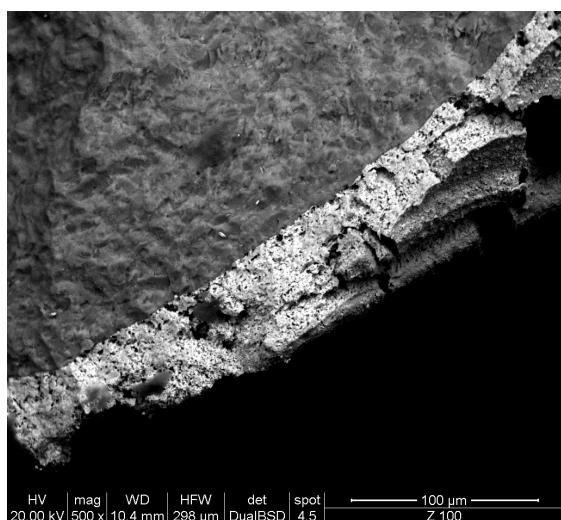
**O**



**P**



**Q**



**Schiume di Si-SiC + zirconio**

**M = 0 ore di ossidazione**

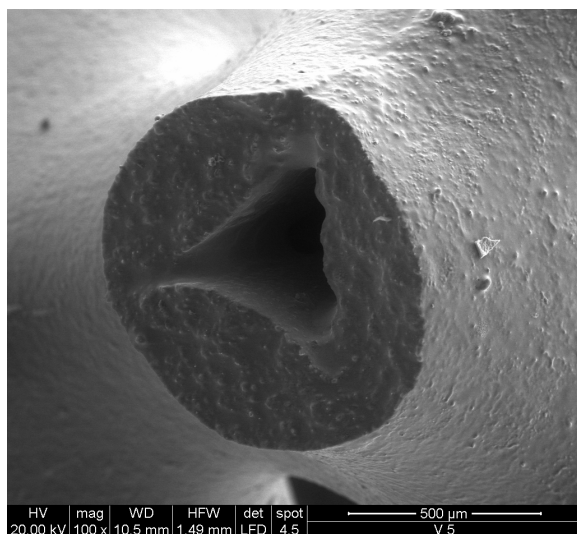
**N = 0 ore di ossidazione**

**O = 5 ore di ossidazione**

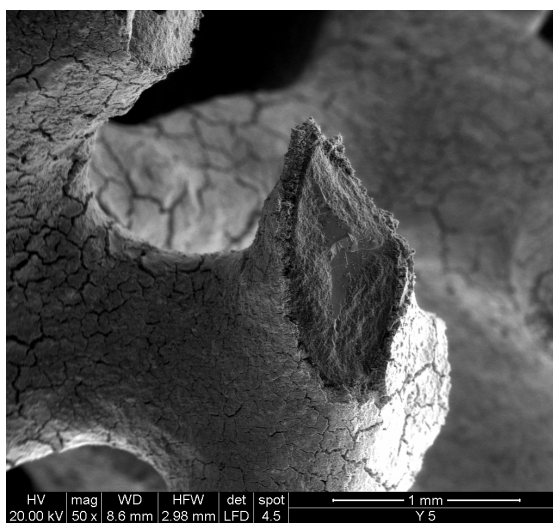
**P = 50 ore di ossidazione**

**Q = 100 ore di ossidazione**

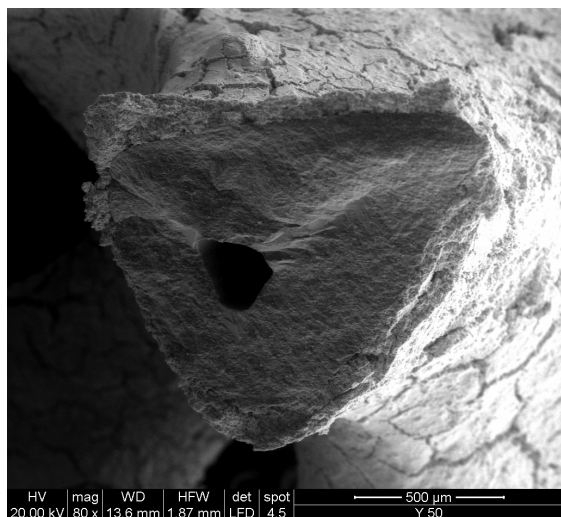
**R**



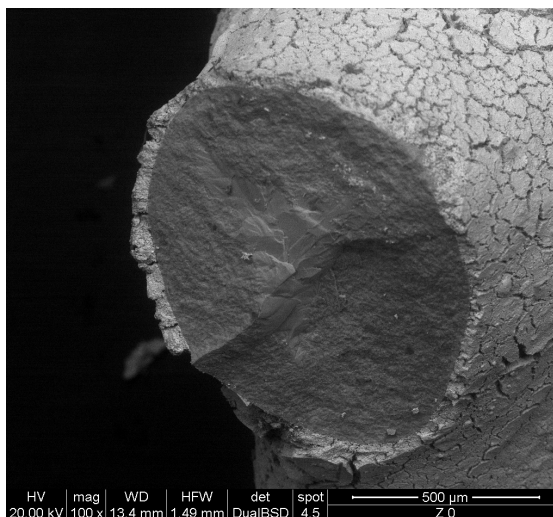
**S**



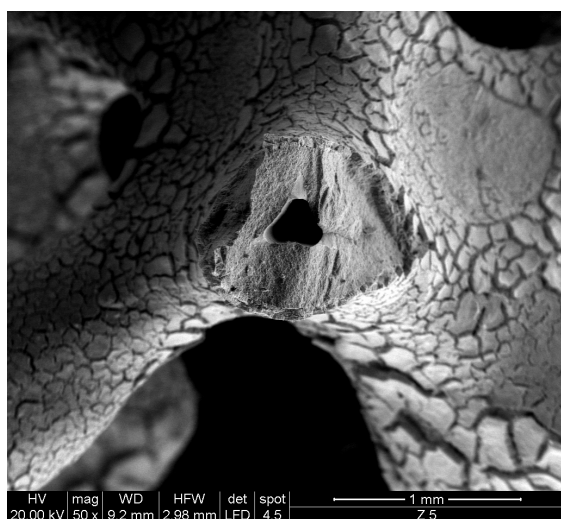
**T**



**U**



**V**



**R** = 5 ore di ossidazione; schiuma di Si-SiC

**S** = 5 ore di ossidazione; schiuma di Si-SiC + disilicato di ittrio

**T** = 50 ore di ossidazione; schiuma di Si-SiC + disilicato di ittrio

**U** = 0 ore di ossidazione; schiuma di Si-SiC + zirconio

**V** = 5 ore di ossidazione; schiuma di Si-SiC + zirconio



Dalle immagini relative alle schiume di Si-SiC (A, B, C, D, E) si nota:

- in A il materiale vergine privo di uno strato di ossido superficiale e i cristalli di SiC emergere dalla matrice;
- in B e C il materiale si ricopre di uno strato di ossido vetroso che aumenta nel tempo passando dal campione B al campione C;
- in D ed E la scaglia di ossido ha uno spessore maggiore ed è prevalentemente vetrosa; in D si osserva lo strato superficiale protettivo mentre in E si vede la superficie corrugarsi probabilmente a causa della formazione di bolle di gas provenienti da reazioni all'interfaccia.

Nelle immagini relative alle schiume di Si-SiC ricoperte con doppio strato protettivo di disilicato di ittrio (F, G, H, I, L) il colore grigio scuro denota il substrato mentre il coating è la parte grigio chiaro. In tutti gli ingrandimenti si nota che sebbene lo strato superficiale di disilicato sia crepato, il percorso delle cricche è tortuoso e scollegato tra il primo strato ed il secondo. Infatti come visibile in H ed I si riesce a distinguere nettamente la suddivisione dei due coating depositati ad intervalli diversi. Inoltre il rivestimento è ben adeso al substrato e di spessore circa pari ad un centinaio di micrometri. Infine non si osservano grosse differenze tra le immagini relative ad una esposizione di 5 ore rispetto a quelle a 100 ore. Tuttavia l'aumento di peso indicato dalla *figura 46* implica ugualmente la formazione di uno strato di silice all'interfaccia tra substrato e coating che però cresce più lentamente rispetto a quello della schiuma di carburo di silicio senza protezioni. Questo risultato conferma la validità del disilicato di ittrio come barriera ambientale nei confronti dell'ossidazione agendo in modo tale da rallentare la diffusione dei gas tra substrato ed atmosfera (è vero anche nel percorso inverso).

Anche nelle immagini relative alle schiume di Si-SiC ricoperte con doppio strato protettivo di zirconio (M, N, O, P, Q) il colore grigio scuro denota il substrato mentre il coating è la parte grigio chiaro. Inoltre ci sono altre similitudini con il coating di disilicato di ittrio quali: il percorso tortuoso delle crepe, la buona adesione al substrato e la mancanza di grosse differenze tra il campione esposto a 5 ore rispetto a quello esposto a 100 ore. Tuttavia la separazione tra i due strati dei coating è poco visibile indicando quindi il raggiungimento di una maggiore omogeneità tra i due ricoprimenti depositi però separatamente. Lo spessore totale del rivestimento protettivo è di circa qualche decina di micrometri. Infine osservando i dati di *figura 46* si può concludere, come per il disilicato di ittrio, che anche lo zirconio è una efficace barriera ambientale nei confronti dell'ossidazione.



Nelle immagini R, S, T, U, V si può notare l'efficacia del processo di infiltrazione della schiuma; infatti in alcune immagini (S, U) il foro centrale tipico di una schiuma ceramica prodotta con il processo di infiltrazione è stato efficacemente riempito mentre in altre (R, T, V) il foro risulta ancora vuoto. Osservando l'immagine R si vede la tipica forma trilobata del foro centrale. La presenza di cavità all'interno della schiuma di carburo di silicio, ricoperta o meno con uno strato barriera, comporta una maggiore superficie totale della schiuma che può essere esposta all'ossidazione. Questo fenomeno si ripercuote nel test di ossidazione portando ad ottenere un aumento di massa superiore rispetto a schiume con vuoti completamente riempiti; l'ossidazione della superficie interna di una schiuma oltre ad essere una fonte di forte perdita di proprietà meccaniche ad alta temperatura, non permette una corretta valutazione della resistenza all'ossidazione del carburo di silicio non avendo quindi una uniforme e reale comportamento all'ossidazione delle schiume. Tuttavia i dati raccolti confermano l'andamento tipico di una ossidazione passiva del carburo di silicio e la validità di disilicato di ittrio e zirconio come barriere ambientali nei confronti dell'ossidazione.



# Conclusioni

Nel presente lavoro si è compiuto uno studio sulla protezione contro l'ossidazione fornita da coating di disilicato di ittrio e silicato di zirconio realizzati a partire da polimeri preceramici e fillers su schiume di Si-SiC.

Si è dapprima evidenziata la necessità di avere delle sospensioni stabili nel tempo allo scopo di preparare le fasi cristalline di interesse prive fase secondarie.

Si sono identificati i migliori coating intervenendo sulla composizione delle sospensioni per migliorare il ritiro durante il trattamento termico, sullo spessore allo scopo di ottenere un'adeguata protezione, sulla tecnica di deposizione per ottenere omogeneità, uniformità e adesione al substrato, sul trattamento termico per non fessurare il ricoprimento.

Si è effettuato un test di ossidazione ad alta temperatura (1300 °C) per verificare l'efficacia dei ricoprimenti come protezione contro l'ossidazione del substrato concludendo che le schiume di Si-SiC rallentano la loro cinetica di ossidazione se protette dai coating di disilicato di ittrio o di zircone confermando la loro validità come rivestimenti protettivi.

Uno sviluppo futuro dei coating potrebbe essere quello di variare la composizione delle dispersioni intervenendo sulle proporzioni degli ingredienti oppure aggiungendo dei filler attivi di particelle metalliche allo scopo di ottenere coating completamente privi di cricche e fessurazioni.



# Bibliografia

- <sup>1</sup> Paolo Colombo, Gabriele Mera and Ralf Riedel, Gian Domenico Sorarù, “ Polymer-Derived Ceramics: 40 Year of Research and Innovation in advanced Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. , vol. 93 (2010), pp 1805-1837
- <sup>2</sup> E. Bernardo, P. Colombo, S. Hampshire, “ Advanced ceramics from preceramic polymer and nano-fillers”, Journal of the European Ceramic Society, vol. 29 (2009), pp 843-849
- <sup>3</sup> E. Bernardo, E. Tomasella, P. Colombo, “ Development of multiphase bioceramics from a filler-containing preceramic polymer”, Ceramics International, vol. 35 (2009), pp 1415-1421
- <sup>4</sup> E. Bernardo, P. Colombo, Ilaria Cacciotti, Alessandra Bianco, Rossella Bedini, Raffaella Pecci, Karoline Pardun, Laura Treccani, Kurosch Rezwan, “Porous wollastonite-hydroxyapatite bioceramics from a preceramic polymer and micro- or nano-sized filler”, Journal of the European Ceramic Society, vol 32 (2012), pp 399-408
- <sup>5</sup> In-Hyuck Song, Mi-Jin Kim, Hai-Doo Kim, Young-Wook Kim, “Processing of microcellular cordierite ceramics from a preceramic polymer”, Scripta Materialia, vol. 54 (2006), pp 1521-1525
- <sup>6</sup> Piotr Krawiec, Stefan Kaskel, “Thermal stability of high surface area silicon carbide materials”, Journal of Solid State Chemistry, vol. 179 (2006), pp 2281-2289
- <sup>7</sup> E.J. Opila, “Oxidation kinetics of chemically-vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen”, J. Am. Ceram. Soc., vol. 77 (3) (1994), pp 730–736.
- <sup>8</sup> Z. Zheng, R.E. Tressler, K.E. Spear, “Oxidation of single-crystal silicon carbide”, Part I: experimental studies, J. Electrochem. Soc., vol. 137 (3) (1990), pp 850–855.
- <sup>9</sup> K.L. Luthra, “Some new perspectives on the oxidation of silicon carbide and silicon nitride”, J. Am. Ceram. Soc., vol. 74 (5) (1991), pp 1095–1103.
- <sup>10</sup> E.J. Opila, R.E. Hann Jr., “Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapour”, J. Am. Ceram. Soc., vol. 80 (1) (1997), pp 197–205.
- <sup>11</sup> E.J. Opila, “Influence of alumina reaction tube impurities in the oxidation of chemically-vapor-deposited silicon carbide”, J. Am. Ceram. Soc., vol. 78 (4)(1995), pp 1107–1110.
- <sup>12</sup> W.F. Du, H.N. Xiao, H.Q. Du, “The oxidation of SiC-matrix multiphase ceramics at high temperature and its effect on strength”, J. Chin. Ceram.Soc., vol. 20 (5) (1992), pp 417–422.
- <sup>13</sup> L.U.J.T. Ogbuji, E.J. Opila, “A comparison of the oxidation kinetics of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, J. Electrochem. Soc., vol. 142 (3) (1995), pp 925–930.

- <sup>14</sup> T.Y. Tian, Y.J. Zhang, F. Sun, H.K. Wei, “Study on oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>–SiC composite”, *Chinese Ceram.*, vol. 5 (2006), pp 19–21
- <sup>15</sup> Xin-mei Hou , Kuo-Chih Chou , Fu-shen Li, “A new treatment for kinetics of oxidation silicon carbide”, *Ceramics International* (2008)
- <sup>16</sup> Xiaowei Yin, Laifei Cheng, Litong Zhang, Yongdong Xu, “Oxidation behaviors of C/SiC in the oxidizing environments containing water vapour”, *Material Science and Engineering*, vol. A348 (2003), pp 47-53
- <sup>17</sup> J. Eck, M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, E. Beche, F. Audubert, “Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure”, *Journal of the European Ceramic Society* (2008)
- <sup>18</sup> Maxime J-F. Guinel and M. Grant Norton, “Oxidation of silicon carbide and the formation of silica polymorph”, *J. Mater. Res.*, vol. 21, pp 2550-2563
- <sup>19</sup> K. N. Lee, “Current status of environmental barrier coatings for Si-Based Ceramics”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134 (2000), pp 1-7
- <sup>20</sup> Susie Wood, Andrew T. Harris, “Porous burner for lean burn application”, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 34 (2008), pp. 667-684
- <sup>21</sup> Michael Scheffler, Paolo Colombo, “Cellular Ceramics-Structure, Manufacturing, Properties and Applications”, Wiley-VCH, 2005, pp 33-38
- <sup>22</sup> Luyten, J., Mullens, S., Coymans, J., De Wilde, A. and Thijs, I. in *Shaping II*, Proc. 2nd Int. Conf. Shaping Adv. Ceram., Gent, Belgium, 2002 (eds. J. Luyten and J.-P. Erauw), pp 43–48
- <sup>23</sup> Jayasinghe, S.N. and Edrissinghe, M.J., *J. Porous Mater.*, vol. 9 (2002), pp 265–273
- <sup>24</sup> U.F. Vogt, M. Gorbar, P. Dimopoulos-Eggenschwiler, A. Broenstrup, G. Wagner, P. Colombo, “Improving the properties of ceramic foams by a vacuum infiltration process”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30 (2010), pp 3005-3011
- <sup>25</sup> Alexander Fuessel, Hagen Klemm, Daniela Boettge, Felix Marschallek, Joerg Adler, Alexander Michaelis, “Advancement of Cellular Ceramics Made of Silicon Carbide for Burner Applications”, *Materials Science and Engineering*, vol. 18 (2011), pp 1-6
- <sup>26</sup> Paolo Colombo, Roger Narayan, “Advances in Bioceramics and Porous Ceramics”, Wiley, 2009, pp 299-311
- <sup>27</sup> Kang N. Lee, Dennis S. Fox, Narottam P. Bansal, “Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25 (2005), pp 1705-1715

- <sup>28</sup> Hans J. Seifert, Sigrid Wagner, Olga Fabrichnaya, Hans L. Lukas, Fritz Aldinger Thomas, Ullmann Martin Schmücker and Hartmut Schneider, “Ittrium Silicate Coatings on Chemical Vapor Deposition-SiC-Precoated C/C–SiC: Thermodynamic Assessment and High-Temperature Investigation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88 (2005), pp 424-430
- <sup>29</sup> Mario Aparicio and Alicia Durán, “Ittrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon–Silicon Carbide Composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83 (2000), pp 1351-1355
- <sup>30</sup> J. D. Webster, M. E. Westwood, F. H. Hayes, R. J. Day, R. Taylor, A. Duran, M. Aparicio, K. Rebstock and W. D. Vogel, “Oxidation Protection Coatings for C/SiC Based on Ittrium Silicate”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18 (1998), pp 2345-2350
- <sup>31</sup> Emilie Courcot , Francis Rebillat, Francis Teyssandier, Caroline Louchet-Pouillier, “Thermochemical stability of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30 (2010), pp 905-910
- <sup>32</sup> Hans-Peter Martin, Gisela Standke and Jörg Adler, “A New Oxidation Protection Strategy for Silicon Carbide Foams”, *Advanced Engineering Materials*, vol. 10 (2008), pp 227-234
- <sup>33</sup> Ziqi Sun, Meishuan Li, Yanchun Zhou, “Thermal properties of single-phase Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29 (2009), pp 551-557
- <sup>34</sup> Ziqi Suna, Jingyang Wang, Meishuan Li, Yanchun Zhou, “Mechanical Properties and damage tolerance of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28 (2008), pp 2895-2901
- <sup>35</sup> Ziqi Sun, Yanchun Zhou, Jingyang Wang and Meishuan Li, “ $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a Machinable Silicate Ceramic: Mechanical Properties and Machinability”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90 (2007), pp 2535-2541
- <sup>36</sup> R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, “Full potential investigations of structural and electronic properties of ZrSiO<sub>4</sub>”, *Microeletronic Engineering*, vol. 81 (2005), pp 514-523
- <sup>37</sup> Arno Kaiser, Markus Lobert, Rainer Telle, “Thermal stability of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>)”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28 (2008), pp 2199-2211
- <sup>38</sup> Robert S. Pavlik Jr., Hans J. Holland, E. Andrew Payzant, “Thermal decomposition of Zircon Refractories”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84 (2001), pp 2930-2936
- <sup>39</sup> Dane R. Spearing and John Y. Huang, “Zircon Synthesis via Sintering of Milled SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81 (1998), pp 1964-1966
- <sup>40</sup> O. Yamamoto, T. Sasamoto, M. Inagaki, “Antioxidation of carbon-carbon composites by SiC concentration gradient and zircon overcoating”, *Carbon*, vol. 33 (1995), pp 359-365
- <sup>41</sup> SilresMK, <http://www.wacker.com/cms/en/productsmarkets/products/product.jsp?product=9529>

<sup>42</sup>SilresH62C,<http://www.wacker.com/cms/en/productsarkets/products/product.jsp?product=10105>

<sup>43</sup> Sujeong Lee, Youn Joong Kim and Hi-Soo Moon, “Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope”, J. Am. Ceram. Soc., vol. 82 (1999), pp 2041-2048

<sup>44</sup> Shlomo Shoval, Micheline Boudeulle, Gerard Panczer, “Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting”, Optical Materials, 2001

<sup>45</sup> Giulio Parcianello, “Rivestimenti di mullite su schiume di SiC”, 2008

<sup>46</sup> Appunti del corso di caratterizzazione dei materiali, 2006

<sup>47</sup> Charles Kittel, “Introduzione alla fisica dello stato solido”, Casa Editrice Ambrosiana, 2008

<sup>48</sup> E. Storti, Tesi di laurea triennale, Università degli studi di Padova







# Ringraziamenti

La pagina dei ringraziamenti di una tesi è spesso la prima ad essere letta e per questo avrebbe bisogno d'essere curata dedicandogli un po' di tempo. Purtroppo il tempo a mia disposizione per completare tutta la burocrazia prima della laurea è scarso per cui i ringraziamenti saranno brevi e concisi.

Innanzitutto desidero ringraziare il Prof. re Enrico Bernardo che si è dimostrato una paziente guida per tutto il lavoro di tesi, facendo trovare la porta del suo ufficio sempre aperta e pronto a dare qualche buon consiglio in ogni occasione. La sua passione e l'entusiasmo che mette nel suo lavoro sono ammirevoli. Ringrazio Giulio per la sua infinità disponibilità e sopportazione verso le continue domande e richieste mie e di tutti i laureandi. Desidero ringraziare tutte le persone che lavorano al secondo piano dell'edificio ex fisica tecnica.

Un ringraziamento va a Matteo e Mozart per le innumerevoli serate divertenti passate assieme. Con loro mi allaccio alla esperienza padovana e a tutte le persone che ho incontrato tra le quale desidero ringraziare Andrea e Michele per aver condiviso la stanza con me, Fasano, Jacky, Matteo, Andrea per le infinite partite a worms e a briscola bastarda, Agostino per i suoi voli pindarici, Francesco, Stefano, Dario, Cristiano, Davide, Daniele.

Ringrazio i miei colleghi e amici dell'università Matteo, Michela, Giulia, Michele, Marco per aver reso leggeri anche i giorni più duri.

Un enorme ringraziamento va alla mia famiglia per non avermi fatto mancare nulla in tutti questi anni.